

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

**МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ**

до виконання лабораторних робіт

з навчальної дисципліни

**«ХІМІЯ ВОДИ»**

*(для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання  
спеціальності 192 – Будівництво та цивільна інженерія  
спеціалізація (освітня програма) «Гідротехніка (водні ресурси)»,  
194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології)*

**Харків**  
**ХНУМГ ім. О. М. Бекетова**  
**2019**

Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни «Хімія води» (для студентів 1–3 курсу денної та заочної форм навчання спеціальності 192 – Будівництво та цивільна інженерія спеціалізація (освітня програма) «Гідротехніка (водні ресурси)», 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. : Т. Д. Панайотова, І. С. Зайцева, О. О. Мураєва. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. – 88 с.

Укладачі: канд. хім. наук, доц. Т. Д. Панайотова,  
канд. хім. наук, доц. І. С. Зайцева,  
канд. хім. наук, доц. О. О. Мураєва

Рецензент

**Г. І. Гуріна**, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Харківського національного університету міського господарств імені О. М. Бекетова

*Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 24 жовтня 2017 р.*

## ЗМІСТ

Вступ .....	4
Лабораторна робота № 1 Визначення рН води потенціометричним методом .....	5
Лабораторна робота № 2 Гідроліз солей.....	11
Лабораторна робота № 3 Визначення кислотності та лужності води .....	16
Лабораторна робота № 4 Стабільність природних вод .....	21
Лабораторна робота № 5 Твердість води. Пом'якшення води термічним і реагентним способом. Визначення залишкової твердості.....	26
Лабораторна робота № 6 Визначення поверхнево-активних речовин (ПАР) у воді .....	39
Лабораторна робота № 7 Седиментаційний аналіз .....	47
Лабораторна робота № 8 Одержання та властивості гідрофобних колоїдних систем .....	56
Лабораторна робота № 9 Молекулярна адсорбція з розчинів. Адсорбція оцтової кислоти на вугіллі.....	64
Лабораторна робота № 10. Іонообмінна адсорбція . Визначення обмінної ємності іоніту. Пом'якшення і демінералізація води за допомогою іонного обміну .....	71
Лабораторна робота № 11 Коагуляція золів .....	75
Лабораторна робота № 12 Прояснення води коагулюванням .....	80
Список використаних джерел.....	88

## ВСТУП

Вода – одна з найважливіших хімічних сполук для людини. Світові запаси води величезні. Якщо розподілити їх порівну, то на кожного жителя планети довелося б по 280 млрд. літрів. Однак 97 % водних ресурсів припадає на частку океанів і морів, в яких вода занадто солоня. Решта 3 % – прісні води. З усієї прісної води людство може використовувати лише 0,003 %, оскільки вода або сильно забруднена, або залягає на великих глибинах і її не можна витягти за прийнятними цінами, або міститься в айсбергах, полярних льодах. Майже три чверті видобутої у світі води йде на зрошення, іншу воду використовують в промисловості і комунальному господарстві, для охолодження обладнання на електростанціях і т.ін.

Варто зазначити, що сьогодні в Україні відчувається дефіцит прісних вод, а якість наявних часто не відповідає нормативним показникам. Більше того, навіть підземні прісні води, які завжди належали до стратегічних запасів, все частіше забруднені промисловими, сільськогосподарськими та побутовими стоками, які проникають через ґрунти та породи. Тому з метою збереження природних водних ресурсів організують замкнені безстічні виробництва та впроваджують системи водообертання; удосконалюють технології.

Комплексна технологічна схема водопідготовки включає різні стадії, в тому числі коагуляцію, адсорбцію, йонний обмін тощо. Дисципліна «Хімія води» має на меті вивчення теоретичних основ процесів, які є основою засобів очистки води.

Розуміння суті фізико-хімічних процесів, що відбуваються в природному середовищі й на спорудах очистки природних і стічних вод, необхідне для вивчення дисциплін, які складають основу спеціалізації «Гідротехніка (водні ресурси)».

Методичні вказівки включають 12 лабораторних робіт. Кожній роботі передуює скорочений теоретичний матеріал за темою роботи. Метою виконання лабораторних робіт є досягнення свідомого засвоєння фізико-хімічної сутності процесів, що відбуваються в спорудах очищення і підготовки природної води, розвитку у студентів навичок роботи в лабораторії і постановки хімічного експерименту.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

### ВИЗНАЧЕННЯ pH ВОДИ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Кількісною мірою кислотності середовища, тобто вмісту в розчині йонів Гідрогену, є величина

$$p a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+} .$$

Це суто теоретична величина, бо експериментально визначити активність окремого йону  $p a_{\text{H}^+}$  (або коефіцієнт активності) неможливо. Експериментально визначають тільки так зване «інструментальне» значення pH, яке умовно теж знаходять як

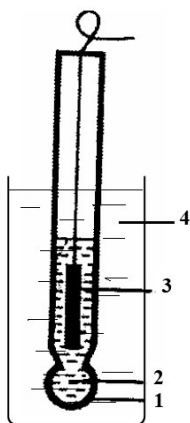
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} .$$

Експериментальні методи визначення pH відносяться до потенціометричних вимірів, які здійснюють за допомогою гальванічного елементу, складеного з індикаторного електрода, потенціал якого є функцією концентрації йонів Гідрогену в розчині, та електрода порівняння, який має сталий і добре відтворюваний потенціал.

На цей час найбільш поширеним електродом порівняння є хлоросрібний електрод, а індикаторним – скляний іонселективний електрод (ICE).

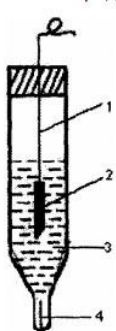
Хлоросрібний електрод можна представити у вигляді схеми  $\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$ : срібний дріт, покритий шаром аргентум хлориду і занурений у розчин калій хлориду; електролітичний контакт здійснюється через азбестову нитку, впаяну в скло.

Скляний іонселективний електрод виготовляють із спеціального сорту скла у вигляді скляної кульки з порожниною, заповненою розчином HCl концентрацією 0,1 моль/л. У цей розчин занурено допоміжний хлоросрібний електрод, що виконує роль зовнішнього виводу скляного електрода для його підключення до однієї з клем приладу, що вимірює значення електричного потенціалу (рис. 1).



а)

- 1 – скляна мембрана (кулька);
- 2 – 0,1 М розчин НСl;
- 3 – внутрішній допоміжний хлоросрібний електрод;
- 4 – розчин, що досліджується на вміст йонів  $H^+$

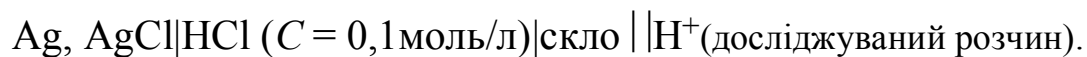


б)

- 1 – срібний дріт;
- 2 – аргентум хлорид;
- 3 – розчин КСl;
- 4 – електролітичний контакт, здійснюється через азбестову нитку, впаяну в скло.

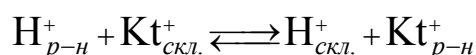
Рисунок 1 – Будова скляного (а) і хлоросрібного (б) електродів

Схематично будова зображеного на рисунку 1 скляного електрода має вигляд:



Принцип дії такого електрода заснований на тому, що катіони ( $K^+$ )  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ , які містяться в структурі скла, здатні до обміну з катіонами зовнішнього розчину, тоді як аніони скла міцно пов'язані з його структурою і до обміну з йонами розчину не здатні.

Для скляного електрода з водневою функцією селективність до йонів Гідрогену забезпечується рівновагою обміну катіонів лужних металів скла на катіони Гідрогену досліджуваного розчину:



Для надання скляному електроду здатності до такого обміну кульку скляного електрода занурюють спочатку в дистильовану воду, де витримують кілька годин (стадія гідратації скла), а потім – на 2–3 доби в 0,1 М розчин HCl. Після цього скляний електрод здобуває потрібну водневу функцію, а саме, потенціал такого електрода лінійно залежить від показника активності йонів Гідрогену зовнішнього розчину, тобто значення рН:

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^{+}}$$

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \lg a_{\text{H}^{+}}$$

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} - \theta \text{pH},$$

де  $\varphi_{\text{скл}}$  – потенціал скляного електрода (стрибок потенціалу, що виникає на межі фаз скло-зовнішній розчин), В;

*const* – певна стала (В). Це умовне значення потенціалу не можна уособлювати зі стандартним електродним потенціалом, бо ця стала зумовлена сортом скла і типом внутрішнього електрода;

$$\theta = \frac{2,3RT}{F} - \text{крутизна електродної функції. За умов } T = 298\text{K}, \theta = 0,059 \text{ В.}$$

Рівняння  $\varphi_{\text{скл}} = \text{const} - \theta \text{pH}$  – це рівняння прямої в координатах  $\varphi_{\text{скл}}$  – рН.

Межа значень рН, де витримується така лінійна залежність, обумовлена сортом скла. В сильно кислих і сильно лужних розчинах спостерігається відхід від лінійної залежності (електрод не має водневої функції) (рис. 2). Для перевірки скляного електрода та його калібрування складають гальванічний елемент зі скляного й

хлоросрібного електродів і експериментально виміряють його електрорушійну силу ( $E$ ) в буферних розчинах з відомим значенням рН.

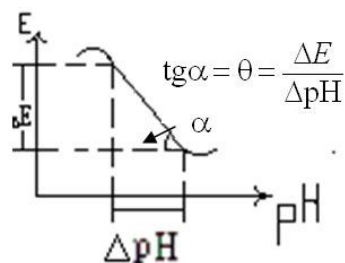
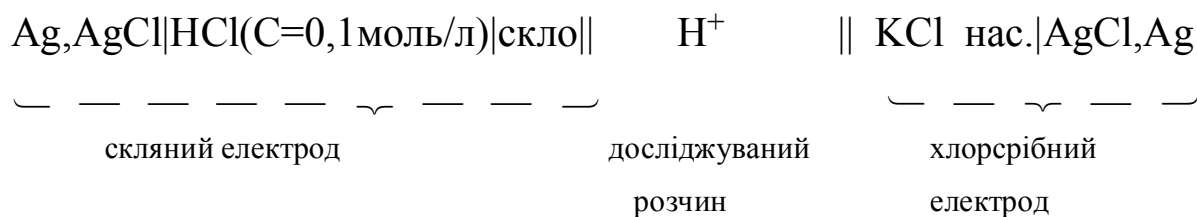


Рисунок 2 – Залежність електро-  
рушійної сили гальванічного  
елемента зі скляним електродом  
( $E$ ) від рН

Схема гальванічного елемента для потенціометричних вимірювань зі скляним електродом має вигляд



Електрорушійну силу такого елемента ( $E$ ) визначають як різницю потенціалів хлоросрібного  $\varphi_{\text{х.с.}}$  і скляного  $\varphi_{\text{скл}}$  електродів:

$$E = \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \text{pH}.$$

$E$  лінійно залежить від рН, до того ж тангенс кута нахилу цієї прямої визначає крутизну електродної функції (рис.2):

$$\text{tg} \alpha = \theta = \frac{2,3RT}{F} = \frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}}$$



## Експериментальна частина

**Мета роботи:** визначити рН води за допомогою рН-метра.

Визначення рН води проводять електрометричним методом за допомогою йономера лабораторного І-160М.

## Порядок виконання роботи

Виміряти рН досліджуваної води за допомогою рН-метра (перед початком вимірювань електроди повинні бути занурені в дистильовану воду).

Вимірювання проводять у наступній послідовності:

1. Перед експлуатацією прилад необхідно ввімкнути й прогріти протягом **30 хвилин**.

2. Вимірювальний і допоміжний електроди встановлюють на штатив, занурюють у перший буферний розчин і підключають відповідно до гнізд «**ИЗМ**» і «**ВСП**» приладу.

3. Установку температури здійснюють вручну. Для цього в розчин занурюють термометр і натисканням кнопки **▲**, а потім кнопки **►** переміщують курсор у поле значення температури. Вводять необхідне значення температури, використовуючи кнопки **▲**, **▼**, **◀**, **▶** і натискають кнопку **ВВОД**.

4. Натисканням кнопки **РЕЖИМ** вибирають режим «**УСТАНОВКА**», в якому необхідно указати:

1) одиниці вимірювання (рХ), після вибору натискають кнопку **ВВОД**;

2) вид вимірюваних іонів ( $H^+$ ), після вибору натискають кнопку **ВВОД**.

5. Натисканням кнопки **РЕЖИМ** вибирають режим «**НАСТРОЙКА**».

Для настройки використовують буферні розчини з такими значеннями рН, які максимально наближаються до вимірюваної величини.

Перший буферний розчин повинен мати більше значення рН (але меншу концентрацію). Необхідно дочекатися встановлення стабільних значень ЕРС (не менше **5 хвилин**). Якщо необхідно відредагувати значення рН, котре з'являється на дисплеї (воно повинно співпадати зі значенням рН даного буферного розчину) –

використовують кнопки ▲, ▼, ◀, ▶. Після цього натискають кнопку **ВВОД**. Прилад запропонує провести настройку за другим буферним розчином.

Якщо в процесі настройки за двома розчинами в правому нижньому куті дисплея з'явиться повідомлення  $K_s < 0,8$  ( $K_s > 1,2$ ), необхідно повторити настройку!

6. Натисканням кнопки **РЕЖИМ** виберіть «**ЗАКІНЧИТИ**» настройку і прилад автоматично перейде у режим «**ВИМІРЮВАННЯ**». Далі необхідно виконати контроль правильності проведення настройки за третім буферним розчином (виміряне значення рН розчину повинно співпадати зі значенням рН буферного розчину). Після чого виконують вимірювання рН в досліджуваному розчині.

Після вимикання, а потім ввімкнення прилад автоматично входить у режим «**ВИМІРЮВАННЯ**»

Вимірюють значення рН в розчині, який досліджують. Електроди залишають у склянці з дистильованою водою.

### Контрольні питання

1. До якого типу електродів відноситься скляний електрод? Які в нього недоліки і переваги?
2. Яким чином готують електрод до роботи?
3. У чому сутність калібрування скляного електрода. Чим зумовлена необхідність цієї процедури?
5. Напишіть схему гальванічного елемента, який застосовують для вимірювання рН?
6. Як побудовано хлоросрібний електрод? До електродів якого типу він відноситься? Чому саме цей електрод застосовують як електрод порівняння?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

### ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

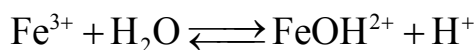
Взаємодія речовини з водою, яка призводить до сполучення складових частин речовини зі складовими частинами води називається гідролізом (гідроліз означає «розкладання водою»). Гідролізуватися можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо. В процесі водопідготовки доводиться стикатися з гідролізом солей. У водних розчинах відбувається реакція взаємодії між йонами солі й води. В результаті такої взаємодії один з йонів води ( $H^+$  або  $OH^-$ ) зв'язується йонами солі в слабо дисоційовану частинку або важко розчинену речовину, а другий йон води накопичується в розчині і надає йому кислу або лужну реакцію.

Процес обмінної взаємодії йонів солі й води, внаслідок чого рівновага електrolітичної дисоціації води порушується (змінюється рН середовища), називається гідролізом. Наслідком гідролізу є утворення слабого електроліту. Не всі солі піддаються гідролізу. Так, солі, утворені сильними кислотами та сильними основами, не гідролізуються.

Зміщення рівноваги в реакції гідролізу визначається як за допомогою індикаторів, так і електromетричним методом (за допомогою рН-метра). Нейтральне середовище вказує на те, що в розчині даної солі рівновага дисоціації води не зміщується, тобто сіль гідролізу не піддається. Якщо середовище кисле – в розчині солі утворюється надлишок йонів Гідрогену, тобто відбувається гідроліз за катіоном. Катіон солі зв'язує гідроксид-іони води, а йони  $H^+$  накопичуються в розчині і зумовлюють кислу реакцію розчину. Якщо середовище лужне – в розчині солі утворюється надлишок гідроксид-іонів  $OH^-$ , тобто відбувається гідроліз за аніоном. Аніон солі зв'язує йони води  $H^+$ , а йони  $OH^-$  накопичуються в розчині і зумовлюють лужну реакцію розчину.

На інтенсивність процесу гідролізу впливають сила кислоти або основи, які утворюють сіль, температура й концентрація солі.

Гідроліз – процес рівноважний, тому для нього згідно з законом дії мас, можна записати константу рівноваги, яка в даному випадку буде константою гідролізу:



$$K_a = \frac{[\text{FeOH}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

На зміщення рівноваги оборотного процесу, яким є гідроліз, може впливати зміна концентрацій як вихідних речовин так і продуктів реакції. За принципом Ле Шательє в разі додавання води (розведення розчину), рівновага зміститься вправо – гідроліз посилюється. Посилюватися гідроліз буде і при зменшенні концентрації йонів  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$ . У даному прикладі зменшення концентрації йонів  $\text{H}^+$  (можливе за рахунок додавання розчину лугу) сприяє зміщенню рівноваги в бік їх накопичення, тобто посилює гідроліз. І навпаки, підкислення розчину солі змістить рівновагу вліво – гідроліз послаблюється.

Таким чином, вплив розведення розчину солі на зміщення рівноваги процесу гідролізу можна виявити за допомогою вимірювання рН розчину.

### Експериментальна частина

**Мета роботи:** ознайомлення з процесом гідролізу різних типів солей, вивчення впливу розведення розчину солі на зміщення рівноваги процесу гідролізу.

Лабораторна робота складається з *розрахункової* і *експериментальної* частини. Перед виконанням експерименту необхідно ознайомитися з теорією процесу гідролізу і виконати розрахункове завдання за номером варіанта таблиці 1. Результати розрахунків порівняти з результатами експерименту.

Таблиця 1 – Розрахункові завдання

№ вар.	Вихідні дані			Довідкові дані	
	Сіль А, формула	Молярна концен- трація солі, моль/л		Формула електроліта	Чисельні значення кон- стант дисоціації електро- літів при 25°C
		$C_1(A)$	$C_2(A)$		
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1	0,01	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ; $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
2	CH <sub>3</sub> COONa	0,1	0,001	CH <sub>3</sub> COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$
3	NH <sub>4</sub> Cl	0,1	0,001	NH <sub>4</sub> OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1	0,001	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ; $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	0,01	NH <sub>4</sub> OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
6	NaHCO <sub>3</sub>	0,1	0,01	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ; $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1	0,001	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ; $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
8	NaNO <sub>2</sub>	0,1	0,01	HNO <sub>2</sub>	$K = 4,0 \cdot 10^{-4}$
9	CH <sub>3</sub> COONa	0,1	0,01	CH <sub>3</sub> COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$
10	NH <sub>4</sub> Cl	0,1	0,001	NH <sub>4</sub> OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
11	K <sub>2</sub> S	0,1	0,001	H <sub>2</sub> S	$K_I = 6,0 \cdot 10^{-8}$ ; $K_{II} = 1,0 \cdot 10^{-14}$
12	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,1	0,001	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$K_I = 1,7 \cdot 10^{-2}$ ; $K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
13	K <sub>2</sub> S	0,1	0,01	H <sub>2</sub> S	$K_I = 6,0 \cdot 10^{-8}$ ; $K_{II} = 1,0 \cdot 10^{-14}$
14	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,1	0,01	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$K_I = 1,7 \cdot 10^{-2}$ ; $K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1	0,01	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ; $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
16	NaHCO <sub>3</sub>	0,1	0,001	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ; $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
17	NH <sub>4</sub> Cl	0,1	0,01	NH <sub>4</sub> OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
18	CH <sub>3</sub> COONa	0,1	0,01	CH <sub>3</sub> COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$
19	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	0,001	NH <sub>4</sub> OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
20	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	0,01	NH <sub>4</sub> OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
21	K <sub>2</sub> S	0,1	0,01	H <sub>2</sub> S	$K_I = 6,0 \cdot 10^{-8}$ ; $K_{II} = 1,0 \cdot 10^{-14}$
22	NaHCO <sub>3</sub>	0,1	0,001	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ; $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
23	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1	0,001	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ; $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
24	K <sub>2</sub> S	0,1	0,01	H <sub>2</sub> S	$K_I = 6,0 \cdot 10^{-8}$ ; $K_{II} = 1,0 \cdot 10^{-14}$
25	Na <sub>2</sub> S	0,1	0,01	H <sub>2</sub> S	$K_I = 6,0 \cdot 10^{-8}$ ; $K_{II} = 1,0 \cdot 10^{-14}$
26	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	0,001	NH <sub>4</sub> OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
27	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,1	0,01	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$K_I = 1,7 \cdot 10^{-2}$ ; $K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
28	CH <sub>3</sub> COONa	0,1	0,01	CH <sub>3</sub> COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$
29	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,1	0,001	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$K_I = 1,7 \cdot 10^{-2}$ ; $K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
30	CH <sub>3</sub> COONa	0,1	0,01	CH <sub>3</sub> COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$

## Розрахункова частина

1. Напишіть рівняння гідролізу солі А в молекулярному й іонному вигляді.
2. Розрахуйте рН розчинів солі А концентрації  $C_1$  і  $C_2$ .

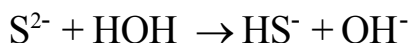
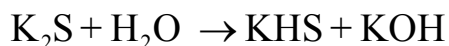
3. Зробіть висновок про вплив розведення розчину на зміщення процесу гідролізу.

### Приклад розрахунку

Розрахувати рН 0,01М розчину солі  $K_2S$ .

*Розв'язання*

Рівняння гідролізу солі за першим ступенем:



$$K_r = \frac{[HS^-] \cdot [OH^-]}{[S^{2-}]}$$

$$[HS^-] = [OH^-], \text{ тому } K_r = \frac{[OH^-]^2}{[S^{2-}]}$$

$$[S^{2-}] = C_{\text{солі}}, \text{ тому } K_r = \frac{[OH^-]^2}{C_{\text{солі}}}; [OH^-] = \sqrt{K_r \cdot C_{\text{солі}}}$$

$$K_r = \frac{[HS^-] \cdot [OH^-]}{[S^{2-}]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{d_{II}H_2S}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_r \cdot C_{\text{солі}}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{\text{солі}}}{K_{d_{II}H_2S}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,01}{1,0 \cdot 10^{-14}}} = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13}; \text{ рН} = -\lg 10^{-13} = 13.$$

Аналогічно розрахувати рН розчину солі  $K_2S$  іншої концентрації і зробити висновок про напрямок зміщення рівноваги процесу гідролізу при розведенні розчину.

### Порядок виконання роботи

1. Із розчину солі **A** з вихідною концентрацією  $c_1(A) = 0,1$  моль/л приготувати розчин солі **A** заданої концентрації (за номером варіанта). Для цього в мірну колбу об'ємом 100 мл внести піпеткою необхідну кількість вихідного розчину солі

з концентрацією 0,1М (10мл, якщо потрібне розведення в 10 раз; 2 мл, якщо потрібне розведення в 50 раз; 1 мл, якщо потрібне розведення в 100 раз). Долити в колбу дистильовану воду до позначки, перемішати розчин у колбі.

2. Виміряти рН вихідного й розведеного розчинів солі за допомогою рН-метра (див. лабораторну роботу № 1).

Результати вимірювань і розрахунків занести до таблиці 2.

Таблиця 2 – Досліджені дані

Сіль		Значення рН		Концентрація йонів, моль/л				Ступінь гідролізу h
Формула солі	Концентрація, моль/л	рН (експ.)	рН (розрах.)	[H <sup>+</sup> ] (експ.)	[OH <sup>-</sup> ] (експ.)	[H <sup>+</sup> ] (розрах.)	[OH <sup>-</sup> ] (розрах.)	

### Контрольні питання

1. Дайте визначення таких понять: гідроліз солей, ступінь гідролізу, константа гідролізу.
2. Які фактори сприяють а) збільшенню інтенсивності гідролізу; б) зменшенню інтенсивності гідролізу.
3. Іонний добуток води. Водневий показник.
4. Оборотної процеси. Стан рівноваги. Принцип Ле Шательє.
5. Яким чином розведення розчину солі впливає на зміщення рівноваги процесу гідролізу.
6. Запишіть схему гальванічного елемента, за допомогою якого проводять вимірювання рН.
7. Які електроди використовують у електрометричному методі визначення рН.

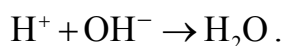
### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

#### ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНОСТІ Й ЛУЖНОСТІ ВОДИ

Кислотність природних вод у більшості випадків залежить тільки від вмісту вільного діоксиду карбону. Природну частину кислотності створюють також гумінові й інші слабкі органічні кислоти і катіони слабких основ (йони амонію, заліза, алюмінію, органічних основ). У цих випадках рН води не буває нижче 4,5.

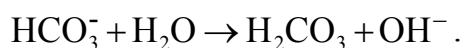
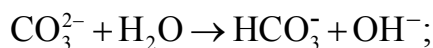
У забруднених водах може міститися велика кількість вільних кислот або їхніх солей за рахунок скидання промислових стічних вод.

Загальна кислотність характеризується концентрацією йонів Гідрогену  $H^+$ , визначення якої ґрунтується на титруванні проби води розчином NaOH до певних значень рН, які фіксують за допомогою кольорових індикаторів (метод нейтралізації), або рН – метрично зі скляним електродом. В основі визначення лежить реакція нейтралізації:



Загальна кислотність визначається кількістю гідроксиду натрію, яка необхідна для повної нейтралізації 1  $dm^3$  досліджуваної води (ммоль/л).

Під лужністю природних або очищених вод розуміють спроможність деяких їхніх компонентів зв'язувати еквівалентну кількість сильних кислот. Лужність обумовлена наявністю у воді гідроксид-іонів і аніонів слабких кислот (карбонатів, гідрогенкарбонатів, силікатів, боратів, сульфідів, гідрогенсульфідів, сульфідів, гідрогенсульфідів, аніонів гумінових кислот, фосфатів). Зазвичай загальна лужність визначається тільки аніонами  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  (через незначну концентрацію останніх йонів). Аніони, гідролізуючись, утворюють гідроксильні йони  $OH^-$ :



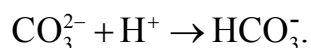
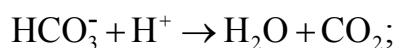
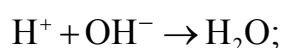


Головним джерелом гідрогенкарбонатних і карбонатних йонів у поверхневих водах є процеси хімічного вивітрювання і розчинення карбонатних порід вапняків, мергелів, доломітів. Значна кількість гідрогенкарбонатів надходить з атмосферними опадами й ґрунтовими водами. Карбонатні й гідрогенкарбонатні йони потрапляють у водойми зі стічними водами підприємств хімічної, силікатної, содової та інших галузей промисловості.

У річкових водах вміст гідрогенкарбонатних і карбонатних йонів коливається від 30 мг/дм<sup>3</sup> до 400 мг/дм<sup>3</sup>. У підземних водах їх вміст помітно зростає – 150–900 мг/дм<sup>3</sup>.

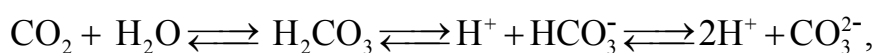
Загальна лужність визначається кількістю сильної кислоти, необхідної для повної нейтралізації 1 дм<sup>3</sup> води (ммоль/л) до рН = 4,4.

В основі визначення лежать такі реакції:



Лужність більшості природних вод визначається тільки гідрогенкарбонатами кальцію і магнію, рН цих вод не перевищує 8,3.

Ці уявлення засновані на тому, що в природних водах, у яких існує вуглекислотна рівновага



рН залежить від співвідношення форм карбонатної кислоти. При рН < 4,4 у воді аналітично визначається тільки вільна карбонатна кислота. При рН 4,4–8,6 у воді в рівноважному стані знаходяться вільна карбонатна кислота й гідрогенкарбонати. При рН 8,6–12 у воді присутні гідрогенкарбонати й карбонати.

При  $\text{pH} > 12$  карбонат-іони стають переважаючою формою:

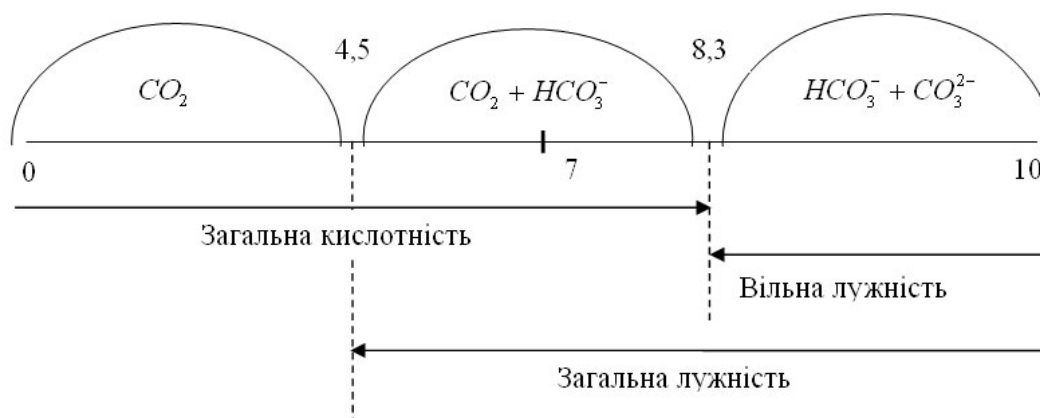


Рисунок 3 – Співвідношення форм карбонатної кислоти

Кислотність і лужність води визначають методом нейтралізації з використанням кольорових індикаторів. При визначенні кислотності пробу води титрують розчином  $\text{NaOH}$  з індикатором фенолфталеїном (титрування завершують у лужному середовищі при значенні  $\text{pH} = 8,6$ ; інтервал зміни забарвлення фенолфталеїна  $\text{pH} = 8,2\text{--}10$ ). При визначенні лужності пробу води титрують розчином  $\text{HCl}$  з індикатором метилоранжем (титрування завершують у кислому середовищі при  $\text{pH} = 4,4$ ; інтервал зміни забарвлення метилоранжу  $\text{pH} = 3,1\text{--}4,4$ ).

Лужність не входить до числа жорстко обмежених за своїм значенням показників якості води, однак ДержСанПіН України рекомендує так звані показники фізіологічної повноцінності складу води, до яких входить і загальна лужність  $0,5\text{--}6,5$  ммоль/дм<sup>3</sup>.

Лужність води – важливий показник при проведенні багатьох процесів очистки води, особливо при обробці її коагулянтами, пом'якшені.

### Експериментальна частина

**Мета роботи:** освоїти методику визначення кислотності й лужності води.

Реактиви й обладнання.

Розчин  $\text{HCl}$ ,  $c(\text{HCl}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

Розчин  $\text{NaOH}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/л.

Розчин фенолфталеїну з масовою часткою 0,1 % у водно-етаноловій суміші (8:2 за об'ємом).

Розчин метилоранжу з масовою часткою 0,1 %.

Конічні колби об'ємом 250 мл.

Піпетки об'ємом 100 мл.

Бюретки об'ємом 25 мл.

### Порядок виконання роботи

#### Визначення загальної кислотності води

У конічну колбу об'ємом 250 мл наливають 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води, додають 2–3 краплі розчину фенолфталеїну. Пробу відтитровують 0,1М NaOH до появи блідо-рожевого кольору. Титрування повторюють тричі. Загальну кислотність ( $K_{\text{заг}}$ ) розраховують за формулою

$$K_{\text{заг}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л}$$

де  $C_{\text{NaOH}}$  – концентрація розчину лугу, моль/л;

$V_{\text{NaOH}}$  – об'єм розчину лугу, витрачений на титрування проби досліджуваної води, мл;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм проби води.

#### Визначення лужності води

Якщо вода має  $\text{pH} > 8,3$ , то титруванням за фенолфталеїном до  $\text{pH} \approx 8,3$  визначають **вільну лужність** ( $L_{\text{в}}$ ), зумовлену наявністю у воді іонів  $\text{CO}_3^{2-}$ . Для визначення **загальної лужності** ( $L_{\text{заг.}}$ ) титрування кислотою проводять до  $\text{pH} \approx 4,5$  у присутності метилоранжу. Вільна лужність є частиною загальної лужності. Різниця  $L_{\text{заг.}} - L_{\text{в}}$  дорівнює вмісту гідрокарбонат-іонів.

У конічну колбу наливають 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води, додають 2–3 краплі розчину фенолфталеїну. Пробу відтитровують 0,1М розчином хлоридної кислоти

до зникнення рожевого забарвлення. Об'єм кислоти, який пішов на титрування, записують у таблицю.

Далі в цю ж колбу додають 2–3 краплі метилоранжу і продовжують титрування розчином хлоридної кислоти до переходу жовтого кольору в золотисто-рожевий. Записують об'єм розчину кислоти, що пішов на титрування з двома індикаторами. Титрування повторюють тричі. Результати заносять у таблицю 3.

Таблиця 3 – Досліджені дані

№ проби	Об'єм води, $V_{\text{H}_2\text{O}}$ , мл	Концентрація HCl, $C_{\text{HCl}}$ , моль/л	Об'єм HCl за фенолфталеїном, $V_{\text{HCl(ф-ф)}}$ , мл	Об'єм HCl за двома індикаторами, $V_{\text{HCl}}$ , мл

Вільну лужність розраховують за формулою

$$L_{\text{в}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl(ф-ф)}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л.}$$

Загальну лужність розраховують за формулою

$$L_{\text{заг.}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л.}$$

Різниця  $L_{\text{заг.}} - L_{\text{в}}$  дорівнює вмісту гідрогенкарбонат-іонів.

Визначивши експериментально концентрацію  $\text{HCO}_3^-$ -іонів і рН води можна наближено визначити концентрацію молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$  та йонів  $\text{CO}_3^{2-}$  у моль/л за формулами:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1} \text{ та } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{II}} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]},$$

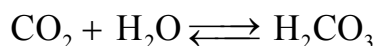
де  $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{\text{II}} = 5,6 \cdot 10^{-11}$  – константи дисоціації карбонатної кислоти за першим і другим ступенем.

### Контрольні питання

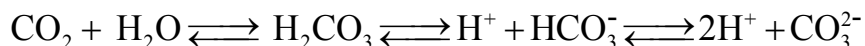
1. Вмістом яких сполук зумовлена лужність (кислотність) води?
2. Що характеризує загальна лужність (кислотність) води?
3. Що характеризує вільна лужність (кислотність) води?
4. Який метод аналізу використовують при визначенні лужності (кислотності) води?
5. Поясніть вибір індикаторів для титрування.
6. При яких процесах обробки води має значення величина її лужності?

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4 СТАБІЛЬНІСТЬ ПРИРОДНИХ ВОД

При взаємодії карбону(IV) оксиду з водою утворюється слабка й нестійка двохосновна кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$ ):



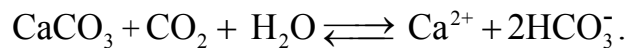
Рівновага цієї реакції зміщена вліво тому що більша частина розчиненого карбону(IV) оксиду перебуває у вигляді  $\text{CO}_2$ , а не  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . У природних водах карбонатна кислота присутня в таких формах: дуже незначна кількість молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , розчинений  $\text{CO}_2$ , гідрогенкарбонатні  $\text{HCO}_3^-$  і карбонатні йони  $\text{CO}_3^{2-}$ . Між різними формами карбонатної кислоти існує динамічна рівновага:



Наявність тої або іншої форми визначається значенням рН природної води. При цьому відрізняють вільну карбонатну кислоту ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ) і зв'язану ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Частина вільної карбонатної кислоти, яка знаходиться в стані рівноваги з йонами  $\text{HCO}_3^-$ , називається рівноважною. Якщо кількість вільної карбонатної кислоти точно відповідає рівноважній концентрації карбонатної кислоти, то таку воду називають стабільною. Стабільна вода – така вода, яка під час тривалого

зберігання і транспортування по трубопроводах не змінює свого складу. Стабільна вода не виділяє і не розчиняє кальцій карбонат.

При контакті води, яка містить вільну карбонатну кислоту, з кальцій карбонатом встановлюється рівновага:



Константа цієї рівноваги

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Згідно з рівнянням  $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-]$ , тому:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-]^3}{2[\text{CO}_2]}$$

Якщо концентрація вільної карбонатної кислоти в досліджуваній воді менша за концентрацію рівноважної кислоти  $[\text{CO}_2]_{\text{дослід.}} < [\text{CO}_2]_{\text{рівн.}}$ , то рівновага буде зміщуватися вліво, що призведе до утворення осаду  $\text{CaCO}_3$ . Така вода називається нестабільною. Відкладення кальцій карбонату з нестабільної води сприяє забиванню трубопроводів, протіканню вуглекислотної корозії бетону, а також, при наявності біологічного обростання поверхні й електрохімічної корозії сталі при нерівномірній аерації.

Якщо  $[\text{CO}_2]_{\text{дослід.}} > [\text{CO}_2]_{\text{рівн.}}$ , то рівновага буде зміщуватися вправо, що призведе до розчинення  $\text{CaCO}_3$ . Така вода називається агресивною. Агресивні води, що містять агресивну вільну карбонатну кислоту, спричиняють не менше ускладнень ніж води, які схильні до утворення карбонатних відкладень (нестабільні води). При контакті агресивних вод з бетоном виникає руйнування останнього внаслідок розчину його карбонатних компонентів. У трубопроводах і теплообмінних апаратах такі води викликають розчинення захисної карбонатної плівки, а потім і корозію металу.

Таким чином, визначення стабільності як природних, так і промислових вод з метою оцінки й прогнозування їх корозійно-накипних властивостей має велике практичне значення. Тому стабільність – один із технологічних показників природних вод.

Стабільність води визначають двома методами:

- 1) карбонатними дослідженнями (експериментальний метод);
- 2) розрахунком за даними аналізів води індекса насичення води кальцій карбонатом – індекса Ланжельє (приблизний розрахунковий метод):

$$J = \text{pH}_0 - \text{pH}_s,$$

де  $J$  – індекс Ланжельє;

$\text{pH}_0$  – значення рН досліджуваної води, яке вимірюють, за допомогою рН-метра;

$\text{pH}_s$  – значення рН рівноважного насичення води кальцій карбонатом, яке визначають за номограмами на підставі аналізів води: температури під час відбору проби, вміста кальцію, лужності, рН, солевміста.

За умови  $J = 0$ , вода є стабільною;  $J > 0$  – вода нестабільна, тобто схильна до відкладення карбонату кальцію;  $J < 0$  – вода агресивна.

Критерієм для характеристики води є показник стабільності ( $C$ ), який визначають як:

$$C = \frac{L_o}{L_{\text{нас.}}} \text{ або } C = \frac{\text{pH}_0}{\text{pH}_{\text{нас.}}}$$

де  $L_o, \text{pH}_0$  – лужність і рН досліджуваної води;

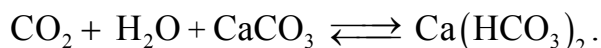
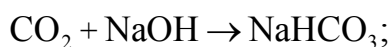
$L_{\text{нас.}}, \text{pH}_{\text{нас.}}$  – лужність і рН тієї ж води, насиченої кальцій карбонатом.

За умови  $C = 1$ , вода є стабільною;  $C > 1$  – вода нестабільна;  $C < 1$  – вода агресивна.

Для стабілізації нестабільну воду підкислюють сильними кислотами:



В агресивну воду з метою видалення надлишкової карбонатної кислоти додають натрій гідроксид або карбонатні солі:



Також воду можна стабілізувати фільтруванням через мармурову крихту, крейду, вапняк, напіввипалений доломіт або випалений магнезит.

**Мета роботи:** ознайомлення з методами визначення стабільності природних вод.

### Експериментальна частина

Реактиви й обладнання.

Хлоридна кислота  $c(\text{HCl}) = 0,1$  моль/л.

Розчин метилоранжу.

Конічні колби об'ємом 250 і 500 мл.

Бюретка об'ємом 25 мл.

Циліндри об'ємом 500 мл.

Піпетки об'ємом 100 мл.

### Порядок виконання роботи

#### I. Оцінка стабільності води за даними про зміну лужності

##### 1. Визначення лужності досліджуваної води.

У конічну колбу об'ємом 250 мл відміряють 100 мл досліджуваної води і додають 2–3 краплі метилоранжу. Відтитровують пробу води розчином хлоридної кислоти до зміни жовтого кольору індикатора на золотисто-рожевий. Записують об'єм кислоти ( $V_{\text{HCl}}$ ), що був витрачений на титрування досліджуваної води. Титрування повторюють тричі.



Розраховують лужність досліджуваної води ( $L_0$ ):

$$L_0 = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л},$$

де  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм досліджуваної води, мл;

$V_{\text{HCl}}$  – об'єм кислоти, витрачений на титрування досліджуваної води, мл;

$C_{\text{HCl}}$  – концентрація кислоти, моль/л.

## 2. Визначення лужності води, насиченої крейдою.

У колбу об'ємом 500 мл циліндром відміряють 400 мл досліджуваної води, додають 30 г порошкованої крейди, закривають гумовою пробкою і струшують колбу протягом 30 хвилин до насичування води кальцій карбонатом. Після цього воду відфільтровують, відміряють 100 мл фільтрату в конічну колбу об'ємом 250 мл і відтитровують 0,1М розчином HCl. Фіксують об'єм кислоти, який затрачено на титрування води, насиченої кальцій карбонатом ( $V_{2\text{HCl}}$ ). Титрування повторюють тричі. Розраховують лужність води, насиченої кальцій карбонатом:

$$L_{\text{нас.}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{2\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л},$$

де  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм досліджуваної води, мл;

$V_{2\text{HCl}}$  – об'єм кислоти, витрачений на титрування води, насиченої кальцій карбонатом, мл;

$C_{\text{HCl}}$  – концентрація кислоти, моль/л.

Для оцінки стабільності води розраховують показник стабільності  $C$ :

$$C = \frac{L_0}{L_{\text{нас.}}}.$$

де  $L_0$  – лужність досліджуваної води, ммоль/л;

$L_{\text{нас.}}$  – лужність води, насиченої карбонатом кальцію, ммоль/л;

$C$  – показник стабільності.

Роблять висновки щодо стабільності води. Усі результати досліду заносять до таблиці 4.

Таблиця 4 – Досліджені дані

№	$V_{H_2O}$ , мл	$V_{1HCl}$ , мл	$V_{2HCl}$ , мл	$C_{HCl}$ , моль/л	$L_0$ , ммоль/л	$L_{нас.}$ , ммоль/л	$C$

## II. Оцінка стабільності води за даними рН

Вимірюють рН досліджуваної води за допомогою рН-метра і рН води, насиченої кальцій карбонатом. Пробу води, насиченої кальцій карбонатом, готують, як описано вище. Показник стабільності розраховують за формулою

$$C = \frac{pH_0}{pH_{нас.}}$$

Роблять висновки щодо стабільності води.

### Контрольні питання

1. Які води називають стабільними?
2. Наведіть фактори, що зумовлюють нестабільність води.
3. За якими характеристиками оцінюють стабільність води?
4. Що означає індекс стабільності? Які значення він має в різних типах вод?
5. Як визначають показник стабільності води? Яких значень він набуває в різних водах?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

### ТВЕРДІСТЬ ВОДИ. ПОМ'ЯКШЕННЯ ВОДИ ТЕРМІЧНИМ І РЕАГЕНТНИМ СПОСОБОМ. ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВОЇ ТВЕРДОСТІ

Поняття твердості води переважно визначають вмістом катіонів кальцію ( $Ca^{2+}$ ) і магнію ( $Mg^{2+}$ ), хоча всі двовалентні катіони тією чи іншою мірою впли-

вають на твердість води. Оскільки їх «внесок» у твердість мізерний, Стандарт подає таке поняття: твердістю води називається сукупність властивостей, зумовлених концентрацією в ній лужно-земельних елементів, переважно йонів кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ) і магнію ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

У природних умовах солі кальцію і магнію знаходять у воду внаслідок взаємодії розчиненого в ній карбон (IV) оксиду з карбонатними мінералами (доломітами, вапняками) і вивітрювання та розчинення гірських порід. Джерелом йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  є також стічні води; поверхневий стік з сільськогосподарських угідь, які обробляли мінеральними добривами, що містять кальцій; мікробіологічні процеси, які відбуваються в ґрунтах, донних відкладеннях.

Твердість води – один з найважливіших її показників. Використання твердої води може сприяти протіканню небажаних процесів, які пов'язані з утворенням на поверхні споруд і технологічної апаратури парових котлів, систем водяного охолодження, трубопроводів щільних осадів, які зменшують теплообмін, забивають трубопроводи. Наявність осадів, перегрів систем, тріщини – все це може призвести до корозії металів інженерних споруд. Тому одним з найважливіших етапів водопідготовки є пом'якшення води, тобто видалення із неї тих продуктів, які обумовлюють твердість.

Розрізняють карбонатну, некарбонатну, кальцієву, магнієву та загальну твердість.

**Карбонатна твердість ( $T_K$ )** зумовлена наявністю у воді гідрогенкарбонатів кальцію  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  і магнію  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Її ще називають тимчасовою, тому що карбонатної твердості води можна позбутися кип'ятінням.

**Некарбонатна твердість ( $T_{HK}$ )** зумовлена наявністю кальцієвих і магнієвих солей сильних кислот ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ). Її ще називають постійною твердістю.

**Кальцієва твердість ( $T_{Ca}$ )** зумовлена наявністю солей кальцію.

**Магнієва твердість ( $T_{\text{Mg}}$ )** зумовлена наявністю солей магнію.

**Загальна твердість ( $T_{\text{заг}}$ )** – це сума кальцієвої і магнієвої твердості:

$$T_{\text{заг}} = T_{\text{Ca}} + T_{\text{Mg}},$$

або

$$T_{\text{заг}} = T_{\text{К}} + T_{\text{НК}}$$

Кількісно твердість води визначають сумою молярних концентрацій еквівалентів йонів кальцію і магнію. Одиниця виміру твердості води – мілімоль на літр (ммоль/л):

$$T = \left[ \frac{n\left(\frac{1}{z} \cdot \text{Ca}^{2+}\right)}{V(\text{H}_2\text{O})} + \frac{n\left(\frac{1}{z} \cdot \text{Mg}^{2+}\right)}{V(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 10^3 \text{ ммоль/л}$$

$$T = \frac{n\left(\frac{1}{z} \cdot X\right)}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 10^3 = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 10^3 \text{ ммоль/л,}$$

де  $n\left(\frac{1}{z} \cdot X\right)$  – кількість речовини еквівалента йонів кальцію або магнію (або їх солей), моль;

$m(X)$  – маса йонів кальцію або магнію (або їх солей), г;

$M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right)$  – молярна маса еквіваленту йонів кальцію або магнію (або їх солей), г/моль;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм води, л.

Для пом'якшення води використовують різні методи, основними з яких є термічний, реагентний і іонообмінний.

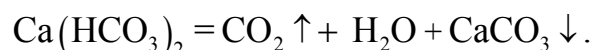
**Термічне пом'якшення** засновано на нагріванні води, її дистиляції або заморожування.

**Реагентне пом'якшення** води об'єднує методи, суть яких полягає в зв'язуванні йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  реагентами в нерозчинні речовини, що легко видаляються з води.

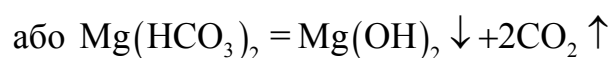
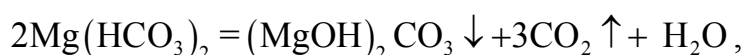
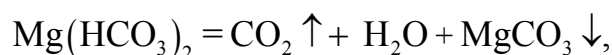
**Іонний обмін** заснований на фільтруванні води крізь спеціальні матеріали (іоніти), які обмінюють йони  $\text{Na}^+$  і  $\text{H}^+$ , що входять до їх складу, на йони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , які містяться у воді.

### **Термічний метод пом'якшення води**

При нагріванні води розчинена в ній вільна рівноважна карбонатна кислота видаляється, що призводить до зміщення рівноваги в бік утворення карбонатів:



Що до магній гідрогенкарбонату, то спочатку утворюється досить добре розчинний карбонат, який при тривалому кип'ятінні гідролізується з утворенням малорозчинного магній гідроксиду:



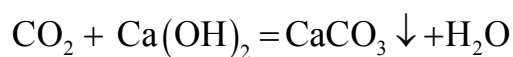
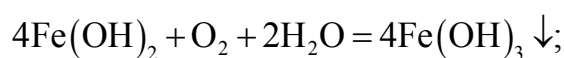
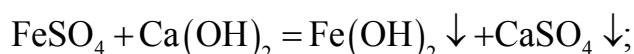
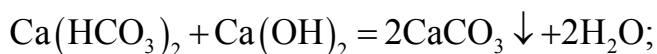
При кип'ятінні твердість води зменшується на величину карбонатної твердості, тому її називають тимчасовою.

### **Реагентний метод пом'якшення води**

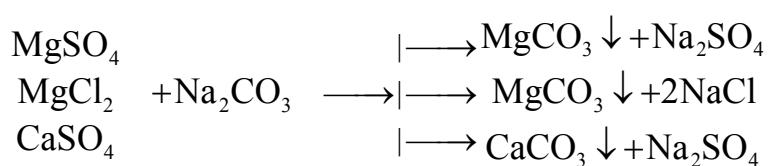
За тим, який реагент використовують для пом'якшення води розрізняють такі способи: вапняний (гашене вапно), содовий (кальцинована сода), натронний (натрій гідроксид) і фосфатний (тринатрійфосфат). Найбільш економно застосовувати комбінований засіб, бо він забезпечує усунення тимчасової і постійної твердості, а також зв'язування  $\text{CO}_2$ , видалення йонів заліза, коагулювання органічних й інших домішок. Одним з таких способів є вапняно-содовий в поєднанні з фосфатним.

Процес пом'якшення ґрунтується на таких реакціях:

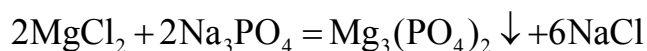
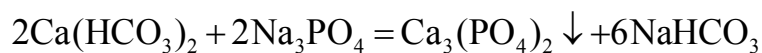
1. Обробка води гашеним вапном для усунення карбонатної (тимчасової) твердості, видалення йонів заліза і зв'язування  $\text{CO}_2$ :



2. Обробка води кальцинованою содою для усунення некарбонатної (постійної) твердості:



3. Обробка води тринатрийфосфатом для більш повного осадження катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  (розчинність фосфатів кальцію і магнію мізерно мала, що забезпечує високу ефективність фосфатного метода):



**Мета роботи:** визначення твердості води, пом'якшення води термічним і реагентним способами, визначення усуненої і залишкової твердості води.

Лабораторна робота складається з *розрахункової* і *експериментальної* частин. Перед виконанням експерименту необхідно ознайомитися з теорією питання і виконати розрахункове завдання за номером варіанта *таблиці 5*.

### Розрахункові завдання

1. Визначте всі види твердості води, якщо в об'ємі води  $V$  л, міститься  $A$  мг  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $B$  мг  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $C$  мг  $\text{HCO}_3^-$ .
2. Визначте твердість і нормальність водного розчину, якщо у воді об'ємом  $V$  л, міститься  $A$  мг  $\text{Ca}^{2+}$  и  $B$  мг  $\text{Mg}^{2+}$ .
3. Визначте залишкову твердість води, якщо до води об'ємом  $V$  л, в якому міститься  $A$  мг  $\text{Ca}^{2+}$  і  $B$  мг  $\text{Mg}^{2+}$  додали  $m$  мг реагента Р.
4. Визначте масу (г) осаду, який утворився після реагентного пом'якшення води, якщо до проби води об'ємом  $V$  л, який містить  $A$  мг  $\text{Ca}^{2+}$  додали  $m$  мг реагента Р.
5. Визначте залишкову твердість води після кип'ятіння з вихідним вмістом у  $V$  л води  $A$  мг  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $B$  мг  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $C$  мг  $\text{HCO}_3^-$ .
6. Визначте залишкову твердість води з вихідним вмістом у  $V$ , л води  $A$  мг  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $B$  мг  $\text{Mg}^{2+}$  після додавання до даної проби води  $m$  мг реагента Р.

Таблиця 5 – Варіанти завдань

Номер варіанта	Номер задач	Вихідні дані					
		Об'єм води $V$ , л	Вміст у воді, мг			Реагент (Р) для пом'якшення	
			$A$ ( $\text{Ca}^{2+}$ )	$B$ ( $\text{Mg}^{2+}$ )	$C$ ( $\text{HCO}_3^-$ )	Хім. формула	Маса ( $m$ ), мг
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1, 3, 5	1,250	60	40	122	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106
2	2, 4, 6	0,400	30	12	61	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	159
3	1, 2, 5	0,300	10	8	20	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	53
4	2, 3, 6	1,200	100	60	500	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	100
5	2, 4, 5	0,600	50	20	50	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106
6	3, 5, 6	0,750	60	40	100	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106
7	1, 3, 6	2,200	200	100	400	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	150
8	1, 4, 5	0,500	20	10	40	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	80

Продовження таблиці 5

1	2	3	4	5	6	7	8
9	2, 4, 5	2,300	300	150	366	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	212
10	1, 4, 5	1,300	200	100	400	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	159
11	2, 3, 6	0,700	15	10	244	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50
12	3, 4, 5	0,800	40	20	30	Ba(OH) <sub>2</sub>	70
13	2, 3, 6	1,200	30	30	600	Ba(OH) <sub>2</sub>	100
14	4, 5, 6	0,900	20	15	30	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	53
15	1, 5, 6	0,200	5	4	10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40
16	1, 2, 4	0,350	8	6	18	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20
17	1, 5, 6	1,100	20	45	40	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75
18	2, 4, 5	0,300	15	20	30	Ba(OH) <sub>2</sub>	40
19	1, 2, 5	0,450	20	15	30	Ba(OH) <sub>2</sub>	40
20	3, 4, 6	1,600	30	60	244	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	120
21	1, 3, 6	0,850	50	30	122	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	80
22	2, 4, 5	2,500	120	200	366	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300
23	3, 5, 6	0,300	20	10	80	Ba(OH) <sub>2</sub>	50
24	1, 3, 5	0,600	30	24	120	Ba(OH) <sub>2</sub>	90
25	2, 4, 6	0,850	40	36	122	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100
26	1, 2, 5	1,000	60	12	183	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	159
27	3, 5, 6	0,600	30	36	122	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	53
28	1, 2, 3	0,700	70	48	100	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	70
29	2, 3, 5	2,250	200	72	427	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60
30	2, 4, 6	0,300	20	24	61	Ba(OH) <sub>2</sub>	40

### Експериментальна частина

#### 1. Визначення усуненої і залишкової твердості води

Реактиви й обладнання.

Хлоридна кислота  $c(\text{HCl}) = 0,1$  моль/л.

Розчин метилоранжу.



Конічні колби об'ємом 250 і 500 мл.

Бюретка об'ємом 25 мл.

Циліндри об'ємом 100 – 500 мл.

Визначення засновано на порівнянні величин карбонатної твердості в пробі води до ( $T_K$ ) і після ( $T_{K, \text{зал}}$ ) кип'ятіння. Кальцій і магній гідрогенкарбонати при цьому переходять у карбонати, і кількість хлоридної кислоти, яка була витрачена на титрування прокип'яченої проби, характеризує величину залишкової твердості. Усунену твердість ( $T_{K, \text{ус}}$ ) розраховують за рівнянням

$$T_{K, \text{ус}} = T_K - T_{K, \text{зал}}$$

### Порядок виконання роботи

У конічну колбу об'ємом 250 мл відміряти піпеткою 100 мл досліджуваної води, додати 2–3 краплі метилоранжу, ретельно перемішати і титрувати розчином 0,1М HCl до зміни жовтого кольору на золотисто-рожевий (не рожевий). Метилоранж змінює свій колір від рожевого при  $\text{pH} < 3,1$  до жовтого при  $\text{pH} > 4,4$ . У точці переходу метилоранж має золотисто-рожевий колір. Аніон  $\text{HCO}_3^-$  у воді гідролізується:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ , тому вода, яка містить гідрогенкарбонати кальцію і магнію, має лужну реакцію середовища, і метилоранж забарвлює її в жовтий колір. При титруванні досліджуваної води розчином хлоридної кислоти перебігає реакція нейтралізації:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ . Кількість йонів  $\text{OH}^-$  еквівалентна концентрації йонів  $\text{HCO}_3^-$  отже й концентрації гідрогенкарбонатів кальцію і магнію. Записати об'єм кислоти ( $V_1$ ), який був витрачений на титрування. Колбу ополоснути дистильованою водою і знову відміряти 100 мл досліджуваної води. Олівцем по склу відмітити рівень води в колбі, закрити колбу воронкою і кип'ятити одну годину. При кип'ятінні утворюється осад. У міру випаровування води в колбу обережно доливати дистильовану воду до позначки. Після охолодження профільтрувати кип'ячену воду крізь сухий фільтр у чисту суху колбу, 2–3 рази промити фільтр невеликою кількістю дистильованої води (проми-

вні води поєднати з фільтратом). Додати 2–3 краплі метилоранжу, титрувати до золотисто-рожевого кольору. Записати об'єм кислоти ( $V_2$ ), який було витрачено на титрування. Розрахувати карбонатну твердість  $T_K$ , залишкову  $T_{K, \text{зал}}$  і усунену твердість води  $T_{K, \text{ус}}$  за формулами

$$T_K = \frac{V_{1, \text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л}, \quad T_{K, \text{зал}} = \frac{V_{2, \text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л},$$

$$T_{K, \text{ус}} = \frac{(V_{1, \text{HCl}} - V_{2, \text{HCl}}) \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л},$$

де  $V_{1, \text{HCl}}$  – об'єм розчину  $\text{HCl}$ , який було витрачено на титрування проби води до кип'ятіння, мл.

$V_{2, \text{HCl}}$  – об'єм розчину  $\text{HCl}$ , який витрачено на титрування проби води після кип'ятіння, мл;

$C_{\text{HCl}}$  – концентрація хлоридної кислоти, моль/л;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм проби досліджуваної води, мл.

Усі дані заносять до таблиці 6.

Таблиця 6 – Досліджені дані

№	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , мл	$C_{\text{HCl}}$ , моль/л	$V_{1, \text{HCl}}$ , мл	$V_{2, \text{HCl}}$ , мл	$T_K$ , ммоль/л	$T_{K, \text{зал}}$ , ммоль/л	$T_{K, \text{ус}}$ , ммоль/л

## 2. Реагентне пом'якшення води

Реактиви.

Розчин трилону Б  $C_n = 0,05$  моль/л.

Аміачний буферний розчин.

Хлоридна кислота,  $C = 0,01$  моль/л.

Металоіндикатор-еріохромовий чорний Т.

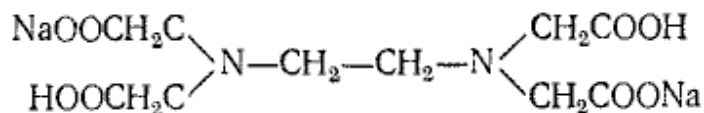
Натрій фосфат, 0,03 н.

Карбонат натрію,  $C_n = 0,03$  моль/л.

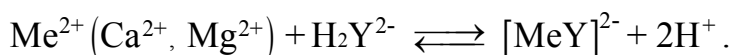
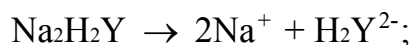
## Порядок виконання роботи

### 1. Визначення загальної твердості води

Загальну твердість води ( $T_{\text{заг}}$ ) визначають комплексометричним методом, який ґрунтується на утворенні міцної комплексної сполуки трилону Б (двонатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти – ЕДТА) з йонами кальцію і магнію:

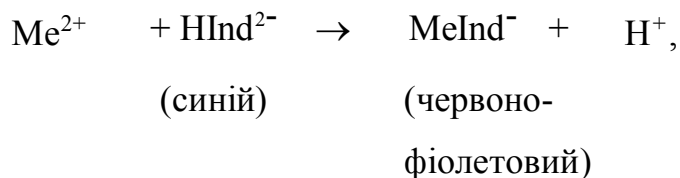


Трилон Б (скорочена формула –  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ )

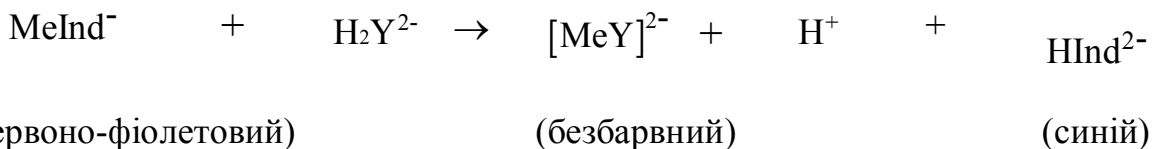


Визначення проводять титруванням проби води трилоном Б при  $\text{pH} = 10$  у присутності індикатора еріохромового чорного Т, який у водному розчині при  $\text{pH} = 7-11$  утворює аніон  $\text{HInd}^{2-}$  синього кольору.

Якщо у воду, яка містить іони кальцію і магнію, внести індикатор, що дає зафарбовану сполуку з цими йонами (утворюється комплексна сполука):



то при додаванні трилону Б відбудеться зміна кольору в точці еквівалентності



тобто коли трилон Б зв'яже йони кальцію і магнію в міцний комплекс. Комплексні сполуки трилону Б з іонами металів міцніше за сполуки, які утворює індикатор з цими ж йонами. За кількістю доданого розчину трилону Б визначають загальну твердість досліджуваної води.

Для визначення загальної твердості воду титрують розчином трилону Б в присутності індикатора (еріохромового чорного Т). У точці еквівалентності при титруванні індикатор змінює червоно-фіолетовий колір (у присутності йонів твердості  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ ) на синій (у відсутності цих йонів). Комплексоутворення йонів кальцію і магнію відбувається в лужному середовищі ( $\text{pH} = 10$ ), тому при визначеннях використовують аміачний буферний розчин.

У конічну колбу об'ємом 250 мл за допомогою піпетки налити 100 мл досліджуваної води. Додати 5 мл аміачного буферного розчину і декілька кристаликів еріохромового чорного Т, перемішати. Титрувати пробу води розчином трилону Б до зміни червоно-фіолетового кольору на синій.

Розрахувати загальну твердість вихідної води за формулою

$$T_{\text{заг}} = \frac{C_{\text{Т}} \cdot V_{\text{і,Т}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л,}$$

де  $T_{\text{заг}}$  – загальна твердість вихідної води (до пом'якшення), ммоль/л;

$V_{\text{і,Т}}$  – об'єм розчину трилону Б, який затрачено на титрування проби вихідної води (до пом'якшення), мл;

$C_{\text{Т}}$  – молярна концентрація еквівалента розчину трилону Б, моль/л;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм досліджуваної води, мл.

Для проведення пом'якшення води за допомогою натрій карбонату  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (або натрій фосфату  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) розрахувати об'єм розчину реагенту.

Якщо розрахунок вести на еквівалентну кількість речовини реагенту за твердістю, то

$$V_{\text{роз.реаг.}} = \frac{T_{\text{заг}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{C \left( \frac{1}{z} \cdot X \right) \cdot 1000} \text{ мл,}$$

де  $T_{\text{заг}}$  – загальна твердість досліджуваної води (до пом'якшення), ммоль/л;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм проби води, мл;

$C \left( \frac{1}{z} \cdot X \right) = 0,03$  моль/л – молярна концентрація еквівалента розчину реагента;

$V_{\text{роз.реаг.}}$  – об'єм розчину реагенту, мл.

До 100 мл досліджуваної води прилити розрахований об'єм розчину натрій карбонату, нагріти на електроплитці з асбестованою сіткою до 40–50<sup>0</sup>С. Потім розчин охолодити і відфільтрувати в конічну колбу (фільтр попередньо змочити дистильованою водою). Фільтр промити один раз дистильованою водою і додати цю воду до фільтрату. Визначити загальну твердість після пом'якшення  $T_{\text{зал}}$  (залишкову твердість) і усунену твердість води  $T_p$  :

$$T_{\text{зал}} = \frac{C_T \cdot V_{2,T}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л}, \quad T_p = \frac{C_T \cdot (V_{1,T} - V_{2,T})}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л}.$$

Пом'якшення води натрій фосфатом проводити таким же чином, але без підігріву.

Провести теоретичний розрахунок залишкової твердості після пом'якшення проби води запропонованим реагентом. Усі результати занести до таблиць 7 і 8, де  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм проби води;

$C_T$  – молярна концентрація еквівалента розчину трилона Б, моль/л;

$V_{1,T}$  – об'єм розчину трилону Б, який затрачено на титрування проби вихідної води (до пом'якшення), мл;

$V_{2,T}$  – об'єм розчину трилону Б, який затрачено на титрування проби води після пом'якшення, мл;

$M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right) = \frac{1}{z} \cdot M(X)$  - молярна маса еквівалента, г/моль;

$m(p)$  – маса реагенту, мг;

$T_{\text{заг}}$  – вихідна твердість води (до пом'якшення), ммоль/л;

$T_{\text{зал}}$  – залишкова твердість ( після пом'якшення), ммоль/л;

$T_p$  – усунена твердість, яку обчислюють за рівнянням

$$T_p = \frac{m(p)}{M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (ммоль/л)}$$

$T_{\text{зал}}$  – залишкова твердість, яку обчислюють за рівнянням

$$T_{\text{зал}} = T_{\text{заг}} - T_{\text{р}} \text{ (ммоль/л)}.$$

Таблиця 7 – Досліджені дані

№	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , мл	$C_{\text{T}}$ , моль/л	$V_{1,\text{T}}$ , мл	$V_{2,\text{T}}$ , мл	$T_{\text{заг}}$ , ммоль/л	$T_{\text{зал}}$ , ммоль/л	$T_{\text{р}}$ , ммоль/л

Таблиця 8 – Досліджені дані

Вихідні дані					Експериментальні визначення		Теоретичні розрахунки	
№	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , л	Реагент			$T_{\text{заг}}$ , ммоль/л	$T_{\text{зал}}$ , ммоль/л	$T_{\text{р}}$ , ммоль/л	$T_{\text{зал}}$ , ммоль/л
		Хімічна формула	$M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right)$ , г/моль	$m(\text{р})$ , г				

### Контрольні питання

1. Чим обумовлена твердість води? Яким чином потрапляють у воду солі твердості?
2. Які види твердості розрізняють? Наведіть формули солей, що обумовлюють кожен з видів твердості.
3. Яким методом визначають загальну твердість? Суть методу.
4. Яким методом визначають тимчасову твердість? Суть методу.
5. У чому полягає суть реагентного способу пом'якшення води? Які реагенти використовують для усунення карбонатної, некарбонатної твердості? На чому засновано використання фосфатного методу пом'якшення води?
6. Як розрахувати кількість розчину реагенту, необхідного для пом'якшення води об'ємом  $V$ ?
7. У чому полягає суть термічного методу пом'якшення води?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

### ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН (ПАР) У ВОДІ

Поверхнево-активні речовини – хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг рідин, полегшуючи розтікання і знижуючи міжфазний натяг на межі двох рідин. Це речовини, молекули або йони яких концентруються (адсорбуються) біля поверхні розділу фаз і знижують поверхневу енергію.

Поверхнево-активні речовини зазвичай – амфіфільні органічні сполуки (термін амфіфільний означає, що вони містять як гідрофільні так і гідрофобні групи). Через таку будову вони розчиняються як у неполярних жирах і органічних розчинах, так і в полярній воді. До ПАР відносяться звичайне мило (суміш натрієвих солей жирних кислот – олеати, стеарати натрію), синтетичні миючі засоби, а також спирти, карбонові кислоти, аміни та ін.

За типом походження розрізняють природні поверхнево-активні речовини (полярні ліпіди, гумусові речовини) й синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) або детергенти (від латинського *detergere* – очищати).

За типом утворених у розчинах часток поверхнево-активні речовини розподіляють на два класи:

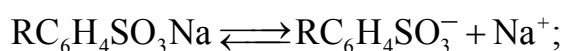
- 1) іоногенні ПАР (катіонактивні ПАР, аніонактивні, амфолітні);
- 2) неіоногенні ПАР (алкілполіглюкозиди, алкілполіетоксилати).

До першого класу належать низькомолекулярні речовини діфільного характеру з несиметричними молекулами, тобто сполуки, що мають гідрофільну «голову» (одну або декілька полярних груп, наприклад,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOMe}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) і гідрофобний «хвіст» (як правило аліфатичний ланцюг, який іноді включає ароматичну групу). До другого класу ПАР належать високомолекулярні речовини, молекули яких побудовані симетрично.

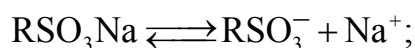
**Аніонактивні ПАР** – це сполуки, які у водному розчині дисоціюють з утворенням великих за розміром, складних аніонів, що зумовлюють їх поверхневу активність, і малих неорганічних катіонів.

З усіх ПАР, які виробляють у світі, частка аніонактивних складає більше ніж 70 %. Серед них найбільше значення мають:

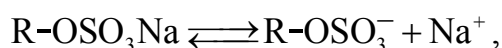
а) натрій алкілбензолсульфонати (солі сульфокислот ароматичних сполук):



б) натрій алкілсульфонати (солі алкілсульфонових кислот):



в) натрій алкілсульфати (солі сульфоетерів аліфатичних спиртів):

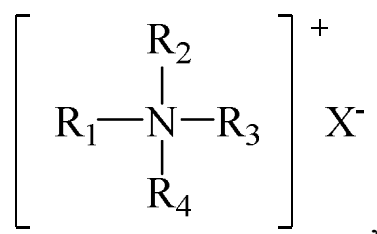


де R – вуглеводні радикали.

Зазвичай продукти цієї групи ПАР демонструють виняткову здатність до змочування, емульгування. Крім того для них характерні високі спінюючі властивості.

**Катіонактивні ПАР** – це сполуки, які у водному розчині дисоціюють з утворенням великих за розміром, складних органічних катіонів, що зумовлюють їх поверхневу активність, і малих неорганічних аніонів.

Об'єми виробництва катіонактивних ПАР значно менші, ніж аніонних. Представниками катіонактивних ПАР можуть бути гідроксиди або галогеніди тетраалкіламонію з різними алкільними групами:



де R<sub>1</sub> – вуглеводневий радикал (C<sub>12</sub> – C<sub>18</sub>);

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> – вуглеводневі радикали (C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>);

X – Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>.



Катіонактивні ПАР мають високі антибактеріальні й антикорозійні властивості, можуть бути використані як деемульгатори.

**Неіоногенні ПАР** – це сполуки, які при розчиненні у воді не іонізуються. Розчинність таких речовин у воді обумовлена наявністю в них функціональних груп.

Неіоногенні ПАР – похідні поліоксіетеленів:

$\text{RO}(\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O})_n \text{H}$  – полігліколевий етер жирних спиртів;

$\text{RCOO}(\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O})_n \text{H}$  – полігліколевий етер жирних кислот;

$\text{RCONH}(\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O})_n \text{H}$  – полігліколевий етер амідів жирних кислот та інші.

Поліоксіетиленові етери алкілфенолів – найбільш поширена група неіоногенних ПАР (ОП-4, ОП-7, ОП-10). Частіше вони бувають рідкими або утворюють пасту. За об'ємом виробництва й споживання неіоногенні поверхнево-активні речовини стоять на другому місці після аніонактивних ПАР. Вони добре стабілізують піну, знімають статичну напругу на волокнах синтетичних тканин, поліпшують стан хутра, шкіряних виробів.

Унаслідок широкого використання майже в усіх галузях народного господарства і в побуті (миючі засоби, косметика, текстильна, паперова, шкіряна, харчова, лакофарбова промисловості, сільське господарство, нафтодобування, медицина та ін.) поверхнево-активні речовини зустрічаються в природних, господарсько-побутових і промислових стічних водах. Присутність ПАР у воді чинить значний негативний вплив на її фізико-біологічний стан, уповільнює відстоювання, псує органолептичні властивості. Здатність до утворення піни погіршує кисневий режим, погіршується біологічне очищення води.

**Мета роботи:** визначення фотометричним методом вмісту ПАР у воді.

## Експериментальна частина

### Фотометричне визначення неіоногенних ПАР (НПАР)

Для стічних вод, які вміщують неіоногенні ПАР (НПАР) у кількості меншій за 0,2 мг/л, застосовують метод що базується на взаємодії НПАР з йодом і хлоридом барію.

Реактиви й обладнання.

Фотоелектроколориметр КФК-2.

Світлофільтр  $\lambda = 540$  нм.

Кювети товщиною 10 мм.

Бюретка об'ємом 25 мл.

Мірна колба об'ємом 25 мл – 7 шт.

**I** розчин реагентів – готують шляхом розчинення 12,7 г  $I_2$  і 25 г KI у дистильованій воді в мірній колбі на 1 л.

**II** розчин реагентів – готують шляхом змішування 100 мл розчину HCl (1:4) зі 100 мл 10%-вого розчину  $BaCl_2$  у співвідношенні 1:1.

Стандартний розчин НПАР (в якості НПАР використали тритон X-100 – поліетиленгліколь-п-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-феніловий етер) – 1 г/л.

### Порядок виконання роботи

1. Приготування робочого розчину реагентів: **I** і **II** розчини реагентів зливають у співвідношенні 1:3.

2. Приготування робочого розчину НПАР з концентрацією 0,01 г/л: 1 мл стандартного розчину НПАР з концентрацією 1 г/л розбавляють до 100 мл.

3. Приготування калібрувальних розчинів з робочого розчину: в шість мірних колб місткістю 25 мл послідовно вносять 0; 1; 3; 5; 7; 10; 12 мл робочого розчину НПАР (0,01 г/л), додають до кожної колби по 1,5 мл робочого розчину реагентів (**I** + **II**) і доводять об'єм до 25мл. При цьому утворюються розчини з кон-

центраціями НПАР: 0; 0,0004; 0,0012; 0,0020; 0,0028; 0,0040 і 0,0048 г/л. Через 20 хвилин вимірюють оптичну щільність розчину при довжині хвилі 540 нм у кюветі з товщиною шару 10 мм відносно розчину холостого дослід (розчин з усіма реагентами, окрім НПАР).

4. На основі отриманих експериментальних даних будують градувальний графік у координатах оптична щільність  $D$  – концентрація ( $C$ , г/л).

5. Визначення вмісту НПАР у воді: в мірну колбу об'ємом 25 мл піпеткою послідовно вносять 1,5 мл робочого розчину реагентів, 1–23 мл (залежно від вмісту НПАР у воді) проби досліджуваної води. Доводять до позначки дистильованою водою, перемішують. Через 20 хвилин розчин фотометрують за тих же умов (п.3). За градувальним графіком визначають вміст неіоногенних поверхнево – активних речовин (г/л).

Гранично допустима концентрація НПАР у воді водоймищ 0,1 мг/л.

### **Фотометричне визначення аніонактивних ПАР (АПАР)**

Реактиви й обладнання.

Фотоелектроколориметр КФК-2.

Світлофільтр  $\lambda = 650$  нм.

Кювети товщиною 30 мм.

Ділильні лійки об'ємом 200-250 мл.

Піпетки об'ємом 2, 5, 10, 15, 25 мл.

Мірні колби об'ємом 25 мл, 100 мл і 1 л.

Фосфатний буферний розчин готують розчиненням 10 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в 900 мл дистильованої води і додають 1Н розчин гідроксиду натрію до рН 10, об'єм розчину доводять до 1 л.

Нейтральний розчин метиленової сині – розчиняють 0,35 г метиленової сині в 1 л дистильованої води.

Кислий розчин метиленової сині – розчиняють 0,35 г метиленової сині в 500 мл дистильованої води, додають 6,5 мл концентрованої сульфатної кислоти і доводять об'єм до 1 л.

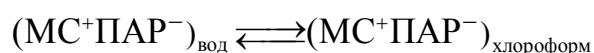
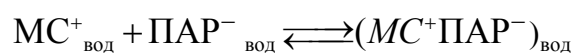
Хлороформ (ч.д.а.).

Натрій лаурилсульфонат, стандартний розчин

**Головний розчин.** У колбі на 1 л розчиняють 1,000 0 г натрій лаурилсульфату в дистильованій воді, додають 1 мл хлороформу і доводять об'єм до 1 л.

**Робочий розчин.** Розбавляють 10,0 мл головного розчину дистильованою водою до 1000 мл; він завжди повинен бути свіжо виготовленим; 1 мл розчину вміщує 1,0000 мг натрій лаурилсульфонату.

Визначення базується на здатності аніонів ПАР<sup>-</sup> утворювати з катіонами барвника метиленової сині (МС<sup>+</sup>) розчинні в хлороформі комплекси, які забарвлені в інтенсивний синій колір:



Сама метиленова синь у хлороформі не розчиняється. Метод досить чутливий. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу становить  $2,31 \cdot 10^4$ .

Визначенню АПАР заважають сульфіді, сульфіти та інші відновники, які відновлюють метиленову синь. Їх впливу можна позбутися попереднім окисленням пероксидом водню. Заважають також великий вміст хлоридів, нітратів, роданідів і білків. Впливу цих речовин можна позбутися, якщо екстрагувати комплекс з лужного середовища при рН = 10. Сильно заважають визначенню катіоно-активні поверхневоактивні сполуки, які утворюють з аніонами ПАР безбарвні й стійкі солі. Останні погано розчиняються у воді, але досить добре розчинні в

хлороформі. Катіонні ПАР можна вилучити, пропускаючи досліджувану воду через колонку з катіонітом.

### **Порядок виконання роботи**

При вмісті АСПАР менше 0,8 мг/л беруть об'єм проби 250 мл; 0,8–2 мг/л – 100 мл; 2–4 мг/л – 50 мл. Якщо об'єм проби менший за 100 мл, його доводять до 100 мл дистильованою водою.

1. Відібрану порцію проби переносять у ділильну лійку об'ємом 500 мл, додають 10 мл фосфатного буферного розчину з  $\text{pH} = 10$  на кожні 100 мл проби й 5 мл нейтрального розчину метиленової сині та 15 мл хлороформу. Обережно збовтують 2 хв.

2. Після розшарування фаз зливають шар хлороформу в іншу ділильну лійку, до якої попередньо налили 100 мл дистильованої води й 5 мл кислого розчину метиленової сині. Вміст другої лійки збовтують протягом 2 хв. і після розшарування фаз зливають нижній хлороформний шар крізь маленьку лійку, в яку попередньо вміщують тампон просоченої хлороформом вати, в мірну колбу об'ємом 50 мл.

3. У першу лійку наливають ще 10 мл хлороформу і повторюють наведені в пп.1 і 2 операції. Екстракцію проводять ще раз порціями хлороформу по 10 мл і 5 мл. Усього в мірній колбі має зібратися близько 40 мл хлороформних екстрактів. Вміст колби доводять до позначки на 50 мл хлороформом і перемішують.

4. Вимірюють оптичну щільність хлороформного екстракту ( $D_x$ ) у кюветі з товщиною шару 3 см відносно кювети порівняння з дистильованою водою. Виміри проводять з червоним світлофільтром при довжині хвилі 650 нм.

5. Приготування розчинів АПАР для побудови градуйованого графіку: відбирають 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 мл стандартного розчину АПАР (лаурилсульфату натрію) з концентрацією 0,01 мг/мл, розбавляють кожну порцію водою до 100 мл, що відповідає вмісту лаурилсульфату відповідно 0,2–0,5–1,0–1,5–2,0–3,0 мг/л і продовжують аналіз як відзначено в пп.1–3. Для кожного робочого розчину вимірюють оптичну щільність і будують градуйований графік у координатах  $D - C$  (мг/л).

Концентрацію АПАР, мг/л ( $C_x$ ), обчислюють за формулою

$$C_x = \frac{C \cdot V_{\text{екстр}}}{V},$$

де  $C$  – кількість АПАР, знайдена за градуйовальним графіком, мг/л;

$V_{\text{екстр}}$  – об'єм хлороформного екстракту, мл;

$V$  – об'єм проби води, мл.

***Гранично допустима концентрація АПАР у воді водоймищ 0,5 мг/л.***

***Примітка. Після визначень усі хлороформні екстракти збирають і зберігають для подальшого використання.***

### **Контрольні питання**

1. Поверхнево-активні речовини. Їхня будова, класифікація.
2. Наведіть принципові відзнаки іоногенних ПАР від неіоногенних.
3. Яким чином поверхнево-активні речовини потрапляють до водойм і водотоків?
4. Як ПАР впливають на стан води?
5. Наведіть приклади використання ПАР.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

### СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ

У вільно дисперсних системах частинки дисперсної фази можуть вільно рухатися всім об'ємом дисперсійного середовища. Осідання частинок дисперсійної фази називається седиментацією, а спливання – зворотною седиментацією. Седиментаційний аналіз використовують для визначення розмірів частинок у системах з відносно низьким ступенем дисперсності (суспензії, емульсії, порошки). Цей метод дисперсійного аналізу дає можливість встановити розподіл частинок за розмірами (фракційний склад системи).

На кожен частинку в системі діє сила тяжіння:

$$F_g = m \cdot g = V \rho g \quad (1)$$

і піднімаюча сила Архімеда:

$$F_A = V \rho_0 g, \quad (2)$$

де  $m$ ,  $V$  – маса й об'єм частинки;

$g$  – прискорення вільного падіння;

$\rho$ ,  $\rho_0$  – густина частинок дисперсної фази й дисперсійного середовища.

Ці сили діють постійно і в різних напрямках. Рівнодіюча сила, яка викликає седиментацію, дорівнює:

$$F_{\text{сед.}} = F_g - F_A = V \rho g - V \rho_0 g = V(\rho - \rho_0)g \quad (3)$$

якщо  $\rho > \rho_0$ , то  $F_{\text{сед.}} > 0$  і частинка осідає,

якщо  $\rho < \rho_0$ , то  $F_{\text{сед.}} < 0$  і частинка спливає.

Під час руху частинки виникає сила тертя, пропорційна швидкості руху ( $U$ ):

$$F_{\text{тер.}} = B \cdot U, \quad (4)$$

де  $B$  – коефіцієнт тертя.

Для сферичних частинок силу тертя визначають за законом Стокса:

$$B = 6\pi\eta r; \quad F_{\text{тер.}} = 6\pi\eta rU, \quad (5)$$

де  $\eta$  – в'язкість середовища;

$r$  – радіус частинки;

$U$  – швидкість руху частинки.

Таким чином, сила, яка діє на частинку під час руху дорівнює:

$$F = F_{\text{сед.}} - F_{\text{тер.}} = V(\rho - \rho_0)g - 6\pi\eta rU \dots\dots\dots (6)$$

На початку руху частинки її швидкість дуже мала і частинка рухається під дією сили  $F$  прискорено. Зі збільшенням швидкості виникає момент, коли  $F_{\text{сед.}} = F_{\text{тер.}}$  і рушійна сила  $F = 0$ .

При цьому швидкість руху частинки залишається сталою.

$$V(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta rU, \quad (7)$$

$$U = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{6\pi\eta r}, \quad (8)$$

Для сферичної частинки  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ,

$$U = \frac{4\pi r^3(\rho - \rho_0)g}{3 \cdot 6\pi\eta r} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}, \quad (9)$$

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U}{2(\rho - \rho_0)g}}, \quad (10)$$

$$\text{або } r = K\sqrt{U}, \quad (11)$$

$$\text{де } K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (12)$$

$K$  – стала величина для даної дисперсної системи.



Розрахунок радіуса частинки за рівнянням (10), оснований на законі Стокса, передбачає виконання певних умов:

1) дисперсна система повинна бути розведеною, щоб частинки дисперсної фази осаджувалися незалежно одна від одної;

2) так як у реальних системах частинки дисперсної фази не мають сферичної форми, вводять поняття «еквівалентного радіуса» – це радіус уявної сферичної частинки, яка осідає з такою ж швидкістю, що й реальна частинка досліджуваної суспензії.

До того ж система повинна бути грубодисперсною. Для проведення аналізу використовують прилад – седиментометр.

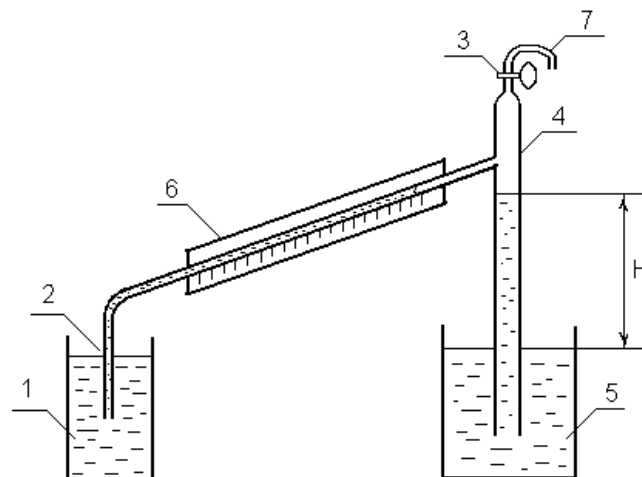


Рисунок 4 – Схема седиментометра Вігнера

Седиментометр Вігнера (рис. 4) дає можливість визначити швидкість осідання дисперсної фази за зміною гідростатичного тиску стовпа суспензії.

Прилад складається зі з'єднаних скляних трубок 2 (вузької) і 4 (широкої). Трубку 4 і склянку 5 заповнюють досліджуваною суспензією. Трубку 2 і склянку 1 – манометричною рідиною.

Тиск над рідиною в обох трубках однаковий, а так як гідростатичний тиск – це добуток висоти стовпа рідини на її густину й прискорення сили тяжіння, можна записати:

$$H\rho g = h\rho_0 g, \text{ або } \frac{H}{h} = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (13)$$

де  $H$  – висота стовпа суспензії в широкій трубці (4);

$h$  – рівень манометричної рідини у вузькій трубці (2);

$\rho_0$  – густина манометричної рідини (дисперсійного середовища);

$\rho$  – густина суспензії;

$g$  – прискорення сили тяжіння.

Рівняння (12) можна привести до:

$$1 - \frac{H}{h} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho}, \quad (14)$$

$$\frac{h - H}{h} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho}, h - H = \frac{h}{\rho}(\rho - \rho_0). \quad (15)$$

Оскільки діаметр широкої трубки значно більший за діаметр вузької трубки, рівень суспензії в ній практично не змінюється, тобто величину  $H$  можна вважати сталою.

Різницю густин можна вважати пропорційною кількості завислої речовини, яка міститься в суспензії:

$$\rho - \rho_0 = Cm, \text{ або } h - H = C'm, \quad (16)$$

де  $m$  – маса завислої речовини;

$C$  і  $C'$  – сталі.

Унаслідок осідання частинок густина суспензії протягом часу зменшується й одночасно зменшується  $h$  – рівень манометричної рідини. Якщо вимірювати зменшення рівня рідини у вузькій трубці, можна знайти кількість речовини, що осіла.

**Мета роботи:** за швидкістю осідання дисперсної фази визначити розмір частинок, фракційний склад дисперсної системи й еквівалентний радіус, який відповідає максимальному числу частинок певного розміру.

## Експериментальна частина

### Порядок виконання роботи

Готують суспензію, для чого в склянку 5 наливають 500 мл води і висипають 30 г речовини (крейда, глина, каолін).

Склянку 1 заповнюють манометричною рідиною. Відкривають кран 3 і за допомогою гумової трубки 7 зтягують суспензію при безперервному її перемішуванні в широку трубку 4, таким чином, щоб у вузькій трубці 2 манометрична рідина піднялася до середини шкали 6. Перекривають кран 3 і на момент, коли рідина у вузькій трубці зупиняється, вмикають секундомір, відмічають початковий рівень рідини  $h_0$  в трубці 2. На початку експерименту зміну рівня рідини  $h$  фіксують через кожні півхвилини, потім через 1–2 хвилини.

Записують висоту стовпа суспензії в широкій трубці  $H$ .

Результати заносять до таблиці 9.

Таблиця 9 – Досліджені дані

$\tau$ , с	$h$ , см	$\Delta h$ , см	$H$ , см
0	26,7	0	
30	26,5	0,2	
60	26,3	0,4	

$\Delta h = h_0 - h_\tau$ , де  $h_0$  – рівень манометричної рідини на початку відліку ( $\tau = 0$ );  $h_\tau$  – рівень рідини на момент часу  $\tau$ .

За одержаними даними будують криву осадження  $\Delta h = f(\tau)$ .

Крива осадження – це графічна залежність кількості осаду чи величини, яка є пропорційною їй, (у нашому випадку це  $\Delta h$ ) від величини часу осадження.

У монодисперсній системі (частинки одного розміру) швидкість осідання всіх частинок однакова, тому залежність  $\Delta h = f(\tau)$  виражається прямою лінією.

У бідисперсній системі (частинки двох розмірів) кожен з двох фракцій можна розглядати як окрему монодисперсну систему, осадження якої описують власною прямою (рис. 5).

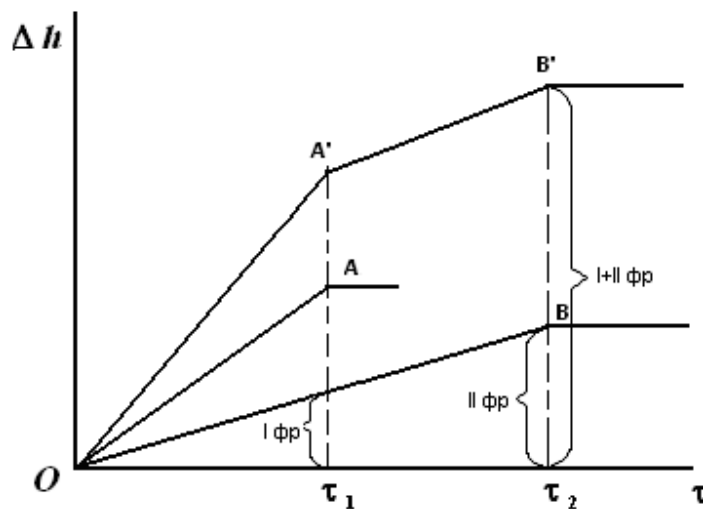


Рисунок 5 – Крива осадження бідисперсної суспензії

Прямі OA і OB описують осадження фракцій I і II відповідно. Чим менше розмір частинок, тим менше кут нахилу прямої. Точці A відповідає час  $\tau_1$ , за який відбувається повне осадження менш дисперсної I фракції. Після точки A пряма буде йти паралельно осі абсцис (осадження більше не має, а маса осаду залишається незмінною). Точка B відповідає моменту повного осадження більш дисперсної II фракції. Оскільки, в бідисперсній суспензії обидві фракції будуть осаджуватися одночасно, на графіку утвориться одна ламана лінія OA'B', яку одержують при доданні прямої OA до прямої OB. Кут нахилу прямої OA' дорівнює сумі кутів нахилу прямих OA і OB. Точка A' відповідає моменту часу  $\tau_1$ , за який відбувається повне осадження більш крупних частинок I фракції. Відрізок A'B' (паралельний OB) відповідає осадженню менш крупних частинок II фракції. На момент

часу  $\tau_2$ , що відповідає точці В', відбувається повне осадження II фракції, після чого пряма буде йти паралельно осі абсцис.

За основу седиментаційного аналізу полідисперсних систем прийнято уявлення про те, що системи складаються з декількох фракцій, які можна вважати за окремі монодисперсні системи. Чим більше буде фракцій, тим більше буде зламів на кривій осадження. В реальних полідисперсних системах графік має вигляд плавної кривої (рис. 6).

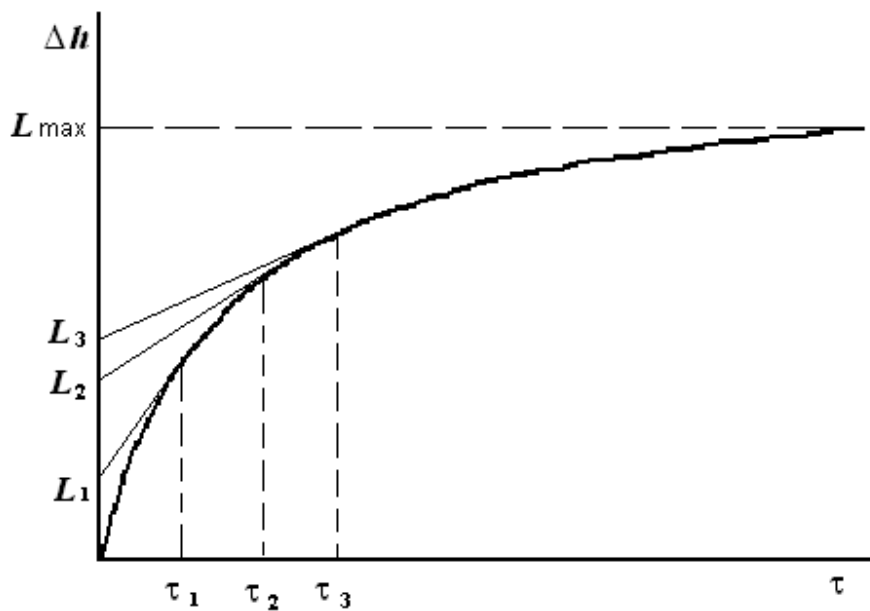


Рисунок 6 – Крива осадження полідисперсної системи

За кривою осадження можна розрахувати вміст кожної окремої фракції у відсотках. Для цього на кривій (рис.6) вибирають 7–10 точок (у місцях, де кривизна змінюється найбільш різко) і проводять дотичні до них (графічний метод за допомогою дзеркала). Дотичні продовжують до перетину з віссю ординат і отримують точки  $L_1, L_2, L_3, \dots, L_{\max}$ .

Точка  $L_{\max}$  відповідає повному осадженню самої дрібної фракції, тобто повному осадженню суспензії. Величина відрізка  $OL_1$  є пропорційною масі фракції частинок, які осіли за час  $\tau_1$  (і та ін.).

Відсотковий вміст окремої фракції ( $Q$ , %) розраховують за рівнянням:

$$Q_n = \frac{OL_{n+1} - OL_n}{OL_{\max}} \cdot 100\%, \text{ або } Q_n = \frac{L_{n+1} - L_n}{L_{\max}} \cdot 100\%. \quad (17)$$

де  $Q_n$  – вміст фракції з радіусами  $r \geq r_n$ , у відсотках.

Розмір частинок кожної фракції розраховують за рівняннями (10–12).

Необхідні для розрахунків дані:

$\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$  (в'язкість води при 20°C);

$\rho_0 = 1\,000 \text{ кг/м}^3$  (густина води при 20°C);

$\rho_{\text{крейди}} = 2\,500 \text{ кг/м}^3$ ;

$\rho_{\text{глини}} = 2\,800 \text{ кг/м}^3$ ;

$\rho_{\text{каоліну}} = 2\,400 \text{ кг/м}^3$ ;

$g = 9.8 \text{ м/с}^2$ .

Швидкість осідання  $U$  розраховують за рівнянням:

$$U = \frac{H}{\tau}, \quad (18)$$

де  $H$  – висота стовпа суспензії (рис.1).

Відповідно одержуємо:

$$U_1 = \frac{H}{\tau_1}; U_2 = \frac{H}{\tau_2}; \dots, \text{ і т. і.}$$

$$r_1 = K\sqrt{U_1}; r_2 = K\sqrt{U_2}$$

Оскільки кожна фракція містить частинки різних розмірів, знаходять значення середнього радіуса частинок кожної фракції:

$$r_{\text{сеп.}} = \frac{r_{n+1} + r_n}{2}, \quad (19)$$

де  $r_{n+1}$ ,  $r_n$  – радіуси, які відповідають двом сусіднім точкам на кривій осадження.

На основі результатів аналізу будують криві розподілу частинок за розмірами, які дозволяють визначити вміст фракції (рис. 7).

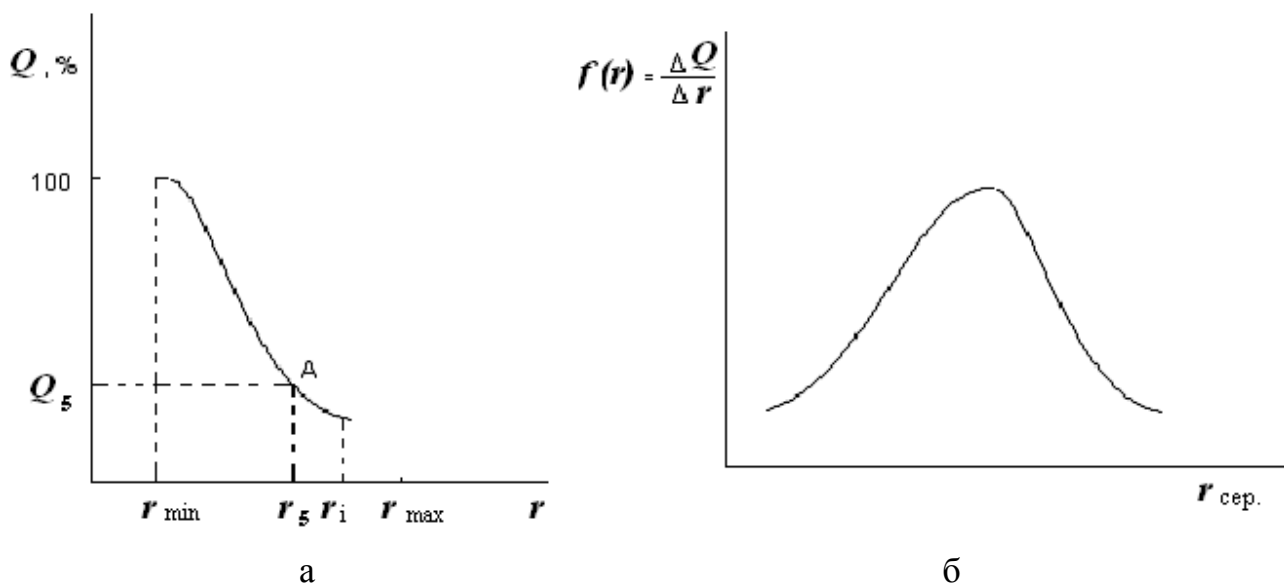


Рисунок 7 – Інтегральна(а) і диференційна(б) криві розподілу частинок полідисперсної системи за радіусами

Інтегральна крива розподілу показує вміст фракції у відсотках від будь-якого даного розміру до максимального розміру частинок у системі. Так, точка А (рис. 7, а) вказує, що в системі вміст фракції з розміром частинок від  $r_5$  до  $r_{\max}$  становить  $Q_5\%$ .

Більш наочне уявлення про розподіл частинок за розмірами дає диференційна крива розподілу (рис. 7, б). Вона уявляє собою залежність маси частинок (у відсотках від усієї маси речовини), радіус яких лежить в інтервалі  $r_{n+1} - r_n$  від радіуса:

$$\frac{\Delta Q}{r_{n+1} - r_n} = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$$

Для даної фракції  $\frac{\Delta Q}{\Delta r} = f(r)$  – функція розподілу, яку відкладають на вісі ординат;  $r_{\text{сер.}}$  – середній радіус частинок фракції. Розташування максимуму на кривій вказує радіус частинок, які в даній суспензії містяться в максимальній кількості. Чим менше відрізняється  $r_{\min}$  від  $r_{\max}$  і чим вище максимум на диференціальній кривій розподілу, тим ближче суспензія до монодисперсної.

Результати експерименту й розрахунків заносять до таблиць 10, 11.

Таблиця 10 – Досліджені дані

Час осадження $\tau$ , с	Рівень манометричної рідини $h$ , см	$\Delta h = h_0 - h$	Висота стовпа суспензії в широкій трубці $H$ , см
-----------------------------	---	----------------------	--

Таблиця 11 – Досліджені дані

$\tau$ , с	L	$r$ , м	$r_{\text{сеп.}} = \frac{r_{n+1} + r_n}{2}$	$Q_n = \frac{L_{n+1} - L_n}{L_{\text{max}}}$	$\Delta r = r_{n+1} - r_n$	$f(r) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$
------------	---	---------	---	--	----------------------------	------------------------------------

### Контрольні питання

1. Охарактеризуйте види стійкості дисперсних систем.
2. На основі яких даних будують криву осадження? Який вона має вигляд для моно- і полідисперсних систем?
3. Чим визначається швидкість осадження частинок? Вивести рівняння.
4. Умови виконання закону Стокса.
5. Інтегральна й диференціальна криві розподілу частинок за розмірами.
6. Чому відповідає максимум на диференціальній кривій? Що вкладають у поняття «еквівалентний радіус»?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

### ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОФОБНИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Із класифікації колоїдних систем за розміром частинок слідує, що колоїдні розчини займають проміжне становище між молекулярними й грубодисперсними системами. Цим і визначаються два можливих метода одержання колоїдних розчинів: метод конденсації і метод диспергування.



Метод конденсації полягає в укрупненні частинок у процесі агрегації молекул або йонів. Конденсація може відбуватися як фізичний процес, або як хімічний процес. У обох цих випадках у гомогенному середовищі утворюється нова фаза, яка має колоїдну дисперсність. Спільною умовою утворення нової фази є стан пересичення розчину або пари. При виникненні місцевих пересичень у розчині утворюються агрегати із декількох молекул, які й стають зародками нової фази.

У випадку хімічної конденсації нова фаза виникає під час хімічної реакції, яка призводить до утворення нерозчинних у даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окислення, обміну, гідролізу. При цьому колоїдний розчин може бути отриманий тільки за умови, що швидкість утворення зародків набагато більша швидкості їх росту.

Для різних хімічних реакцій, які використовують при одержанні золів, оптимальні умови утворення і росту зародків підбирають дослідним шляхом. Як правило, високодисперсні золі отримують внесенням до розведеного розчину одного з реактивів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву під час інтенсивного перемішування. За такою методикою утворені зародки твердої фази швидко зупиняють зростання через те, що кількість речовини в розбавленому розчині скоро вичерпується.

До методів одержання золів фізичною конденсацією належать заміна розчинника й конденсація парів.

Метод заміни розчинника оснований на тому, що істинний розчин речовини (розчин натрій хлориду в абсолютному спирті) невеликими порціями додають до рідини (етеру), яка добре розчиняє розчинник істинного розчину (спирт), але в якій погано розчиняється речовина (натрій хлориду), що призводить до виділення її у вигляді високодисперсної фази (утворюється золь натрій хлориду в етері).

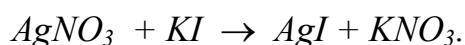
Диспергуванням називають тонке подрібнення твердих матеріалів або рідини й розподілення їх частинок у рідкому або газовому середовищі, внаслідок чого утворюються дисперсні системи: порошки, суспензії, емульсії, аерозолі.

У процесі простого механічного подрібнення або розтирання утворюються порошки, розмір частинок яких не менше декількох мікрометрів. Цей процес обумовлений тим, що під час механічного подрібнення відбувається також злипання частинок. Але якщо до речовини, яку розтирають, додавати органічну речовину, то дисперсність продукту значно збільшиться, і при розчиненні одержаної суміші у воді утворюється доволі стійка суспензія. Така дія третього компонента пояснюється адсорбційним зниження твердості. Окрім того, речовина, яка сприяє диспергуванню, може бути стабілізатором.

Пептизація – це спосіб отримання колоїдного розчину зі свіжого (пухкого) осаду, який переводять у золь шляхом його обробки пептизатором: розчином електроліту, поверхнево-активної речовини або розчинником. Фактично пептизація – це не диспергування, а деагрегація частинок. Результатом пептизації має бути розрізнення частинок і розподілення їх по всьому об'єму дисперсійного середовища.

*Міцела* – це структурна колоїдна одиниця, тобто частинка дисперсної фази, обгорнута подвійним електричним шаром (ПЕШ). *Інтерміцелярна рідина* – це дисперсійне середовище, яке розподіляє міцели, в якому розчинені електроліти, неелектроліти, ПАР, що стабілізують колоїдну систему.

Розглянемо будову міцели аргентум йодиду, якщо золь утворюється за реакцією:

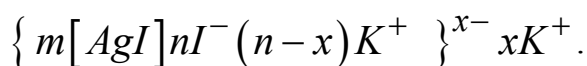


Основою колоїдної частинки є електронейтральний *агрегат*, що складається з декількох сотень або тисяч атомів, являє собою мікрокристали важкорозчинної сполуки (в нашому випадку  $m$  пар йонів  $Ag^+$  і  $I^-$ ). На рисунку 1 схематично зображено міцелу  $AgI$ .

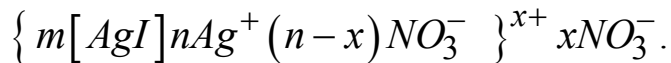
Така система може існувати тільки в присутності стабілізатора, здатного підтримувати початковий ступінь дисперсності. Стабілізатором може бути потенціалотвірний електроліт, у якому міститься йон, здатний до вибіркової адсорбції на поверхні даної твердої фази. Вибіркова адсорбція відбувається відповідно до *правила Панета-Фаянса*: це іони, які входять до складу кристалічної ґратки (або ізоморфні їм). Отже для утворення золю аргентум йодиду стабілізатором може бути як  $AgNO_3$ , так і  $KI$  (або ізоморфні з ним  $KCl$ ,  $KBr$ ).

Якщо реакція відбуватиметься в надлишку  $KI$ , то на поверхні агрегата будуть адсорбуватися йони  $I^-$ , їх кількість  $n$ . Йони йодиду є потенціалвизначальними (ПВІ), визначають потенціал і заряд поверхні. Агрегат разом з ПВІ називається *ядром* колоїдної частинки. Під дією електростатичних сил до ядра притягується  $n$  йонів протилежного знаку – протиіони, які компенсують заряд ядра. В даному випадку цю роль виконують йони  $K^+$ . Частина протиіонів ( $n - x$ ), які найближче розташовані до ядра, перебувають у шарі рідини і створюють адсорбційний шар або шар Штерна. На ці йони діють не тільки електростатичні, а й ван-дер-ваальсові сили ядра. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою* (або колоїдною частинкою). Решта  $x$  протиіонів, які нейтралізують заряд поверхні та які слабкіше зв'язані з ядром (тільки електростатичними силами), розташовуються під впливом теплового руху в рідкій фазі дифузно. Тому цей шар називається дифузним. Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ і називається *міцелюю*. Числа  $m$ ,  $n$  і  $x$  можуть змінюватися в широких межах, залежно від умов одержання і очистки золів. Зазвичай  $m \gg n$ . Міцели золів завжди електронеутральні.

Структуру міцели можна зобразити схематично або записати формулою:



Якщо золь  $AgI$  одержаний в умовах надлишку  $AgNO_3$ , то формулу міцели запишемо інакше:



←-----→ агрегат

←-----→ ядро

←-----→ частинка (гранула)

←-----→ міцела

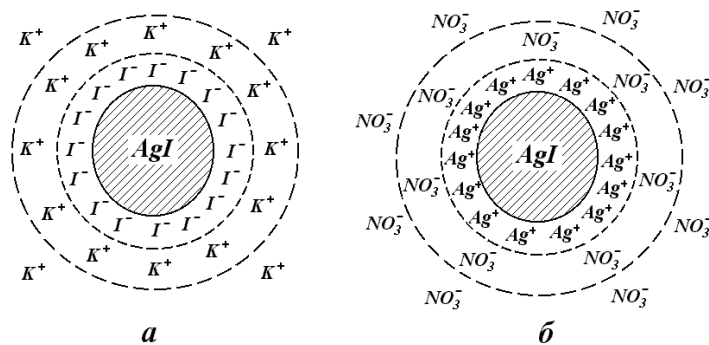


Рисунок 8 – Схема будови колоїдної міцели золу йодиду срібла

а) при надлишку  $KI$ ; б) при надлишку  $AgNO_3$

Емульсії – це гетерогенні системи, що характеризуються межею розподілу рідина-рідина. Обидві рідини, що утворюють емульсію, мають бути нерозчинні або малорозчинні одна в одній і в системі має бути стабілізатор, який в цьому випадку називають емульгатором (розчинні ПАР і ВМС або нерозчинні порошкоподібні речовини, додавання яких до емульсій робить їх стійкими).

Емульсії поділяють на прямі і зворотні (обернені), тобто на емульсії типу «масло у воді (м/в)» і «вода в маслі» (в/м). Іноді їх називають емульсіями «першого роду» і «другого роду». Оборненням фаз емульсії називають перехід емульсії прямого типу в емульсію оберненого типу і навпаки: (м/в → в/м).

Оборнення фаз емульсій можна викликати, введенням іншого емульгатора, або зміною хімічної природи вже існуючого. Наприклад, якщо пряма емульсія,

стабілізована олеатом натрію ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ), руйнується, а потім переходить у емульсію оберненого типу під час добавки розчину  $\text{CaCl}_2$  за схемою:



Типовий емульгатор для емульсії прямого типу ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ) перетворюється в емульгатор для емульсій оберненого типу  $((\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Ca})$ .

Для визначення типу емульсії існує ряд спеціальних прийомів. Один з них – підфарбування органічної фази малорозчинним барвником, зовсім нерозчинним у воді. До таких барвників відноситься судан ІІІ, що має червоний колір. Розглядаючи під мікроскопом краплю рідини, можна в разі прямої емульсії побачити забарвлені крапельки органічної фази на безбарвному водному фоні (пряма емульсія типу м/в); у разі оберненої емульсії (типу в/м) картина буде протилежна. Іноді застосовують барвники, що практично не розчинюються у масляній фазі, але розчинні у воді (наприклад, кристалвіолет, метиленовий синій, метило-ранж та ін.).

**Мета роботи:** Ознайомлення з методами одержання дисперсних систем і дослідження деяких їхніх властивостей.

## Експериментальна частина

### Порядок виконання роботи

1. Одержання дисперсних систем методом хімічної конденсації.
  - 1) реакція гідролізу (золь ферум(ІІІ) гідроксиду).
  - 2) реакції обміну:
    - а) золь аргентум йодиду;
    - б) золь Купруму(ІІ) гексацианоферату;
    - в) золь берлінської лазурі.
2. Одержання дисперсних систем методом заміни розчинника.
3. Визначення знака заряду колоїдних частинок.
4. Приготування емульсії і обернення емульсії. Визначення типу емульсії.

## 1. Одержання дисперсних систем методом хімічної конденсації.

Реакція гідролізу.

*Золь ферум(III) гідроксиду.*

До 100 мл киплячої дистильованої води додають кілька крапель насиченого розчину  $\text{FeCl}_3$ . При цьому енергійно відбувається гідроліз йонів тривалентного заліза й утворюються молекули ферум(III) гідроксиду, що конденсуються в колоїдні частинки. Виникає золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  вишнево-червоного кольору. Знак заряду колоїдних частинок визначають методом капілярного аналізу.

Реакція обміну.

*Золь аргентум йодиду.*

3 мл 0,1 М розчину KI розбавляють дистильованою водою до 10 мл. 5 мл 0,2 М розчину  $\text{AgNO}_3$  в іншій колбі розбавляють до 40 мл. Повільно краплями додають до розчину  $\text{AgNO}_3$  і спостерігають утворення золю аргентум йодиду.

*Золь купрум(II) гексацианоферату.*

Приблизно 10–12 крапель 20 % розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  розбавляють до 100 мл дистильованою водою і додають 3–5 крапель розчину  $\text{CuSO}_4$  при збовтуванні. Утворюється червоно-бурий золь  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

*Золь берлінської лазурі.*

10–12 крапель 20 % розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  розбавляють водою до 100 мл. До розбавленого розчину додають при збовтуванні краплю насиченого розчину  $\text{FeCl}_3$ . Утворюється синій прозорий золь берлінської лазурі. Знак заряду колоїдних частинок визначають методом капілярного аналізу.

## 2. Одержання дисперсних систем методом заміни розчинника.

Приготування золю каніфолі (сірки).

Спиртовий 5 % розчин каніфолі (сірки) повільно, краплями, вливають у воду, доки не з'явиться блакитна імла золю (опалесценція). При цьому звертають увагу на забарвлення в світлі, що проходить крізь розчин й відбитому світлі.

3. Визначення знака заряду колоїдних частинок методом капілярного аналізу.

Для кожного з одержаних золів необхідно визначити знак заряду колоїдних частинок. Для цього використовують метод капілярного аналізу, в основі якого лежить залежність адсорбції золю від знака заряду поверхні адсорбенту. В якості адсорбенту використаємо фільтрувальний папір. При зануренні у воду целюлозні стінки капілярів паперу заряджаються негативно, вода підіймається по капілярам паперу. Якщо у воді знаходяться заряджені частинки, їх переміщення вгору разом з водою можливе, якщо вони не притягуються до стінок капілярів, тобто заряджені негативно. Якщо частинки заряджені позитивно, вони не переміщуються разом з водою, тому що адсорбуються на стінках капілярів. Таким чином, за рівнем підняття частинок золів порівняно з водою можна визначити знак заряду частинок.

Піпеткою наносять краплю золю на фільтрувальний папір і спостерігають за її поведінкою. Якщо забарвлена пляма переміщується разом з водою, колоїдні частинки мають негативний заряд. Якщо пляма залишається на місці, а розпливається тільки вода, колоїдні частинки заряджені позитивно.

Для усіх золів записати будову міцели.

4. Одержання емульсії толуолу у воді.

В дві пробірки об'ємом 10–15 мл наливають  $\frac{1}{3}$  об'єму води, додають по 2 мл толуолу, забарвлених барвником судан III (він не розчиняється у воді). В одну з пробірок додають 2 мл 2 % водного розчину натрій олеату, а в іншу – таку ж кількість води. Пробірки закривають пробками й енергійно збовтують, доки не одержують однорідної емульсії, після цього залишають на деякий час у штативі. Слідкують за швидкістю розшарування. Встановлюють тип емульсії – масло у воді (м/в) або вода в маслі (в/м). Для чого краплю забарвленої емульсії капають на предметне скло мікроскопа й визначають, що є забарвленим: крапельки емульсії чи довколишня рідина.

### *Обернення емульсії.*

До 2–3мл емульсії з додатком емульгатора (олеату\_натрію) додають краплями 0,01 М розчин  $\text{CaCl}_2$  або  $\text{MgCl}_2$ , збовтують і знову визначають тип емульсії. Для чого розглядають краплю емульсії під мікроскопом.

### **Контрольні питання**

1. Назвіть дві основні ознаки колоїдного стану речовини.
2. Що називається дисперсною фазою і дисперсійним середовищем.
3. Які способи класифікації дисперсних систем вам відомі?
4. Як відрізнити колоїдний розчин від істинного (молекулярного або іонного)?
5. Що таке ефект Тіндаля?
6. Які способи одержання дисперсних систем вам відомі?
7. Які основні типи хімічних реакцій застосовують при конденсаційно-му одержанні золів.
8. Які умови сприяють отриманню гідрозолів способом хімічної конденсації?
9. Зобразіть будову міцели золю, який був отриманий реакцією обміну.
10. Як за допомогою капілярного аналізу визначити знак заряду гранули?
11. Що називають емульсією? Які емульсії є прямими, а які зворотними?
12. Як можна визначити тип емульсії?

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9**

### **МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ АДСОРБЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ НА ВУГІЛЛІ**

Адсорбція на межі розподілу тверде тіло – рідина дуже поширена в різних галузях виробництва. Майже всі процеси очистки питних і стічних вод, проблеми створення зворотного водопостачання, а також очистка й поліпшення якості харчових продуктів пов'язані безпосередньо з процесами адсорбції розчинних речовин поверхнею твердого тіла.



Адсорбція – це самочинний процес перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром і об’ємною фазою. Це процес концентрування або накопичення газуватої чи розчиненої речовини на межі розподілу фаз. Газ або розчинена речовина називається адсорбтивом, або адсорбатом, а рідина чи тверде тіло, що адсорбує їх, – адсорбентом. Кількісно адсорбція може бути визначена за допомогою таких величин:

1) адсорбція « $a$ » – це кількість адсорбату в об’ємі адсорбційного шару, віднесена до одиниці маси адсорбенту, (моль/г);

2) адсорбція « $\alpha$ » – це кількість адсорбованої речовини на одиниці поверхні адсорбенту, (моль/м<sup>2</sup>);

3) адсорбція Гіббса « $\Gamma$ » – це надлишок кількості молів адсорбату в об’ємі поверхневого шару площею 1м<sup>2</sup> порівняно з кількістю його молів у тому самому об’ємі за умов, що біля міжфазної межі не відбувалося зміни концентрації (моль/м<sup>2</sup>).

Так як поверхня твердого адсорбенту пориста й величина площі поверхні, як правило, не відома, адсорбцію на твердих адсорбентах зазвичай відносять не до одиниці площі, а до одиниці маси адсорбенту (моль/г).

Відповідно до II закону термодинаміки компонент буде адсорбуватися на межі фаз, якщо результатом адсорбції буде зменшення вільної поверхневої енергії Гіббса ( $G_s = \sigma \cdot s$ ), тобто, якщо буде зменшуватися поверхневий натяг.

Кількісна залежність між величиною адсорбції  $\Gamma$ , концентрації розчину  $C$  і зменшенням поверхневого натягу виражається рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Величину  $\frac{d\sigma}{dc}$  називають поверхневою активністю речовини, що адсорбується, яка характеризує здатність цієї речовини до адсорбції. Це рівняння використо-

вують при вивченні адсорбції на межі рідина-газ і рідина-рідина, тому що в цих випадках поверхневий натяг можна визначити експериментально.

Графічна залежність величини адсорбції від рівноважної концентрації при сталій температурі називають ізотермою адсорбції (рис. 9).

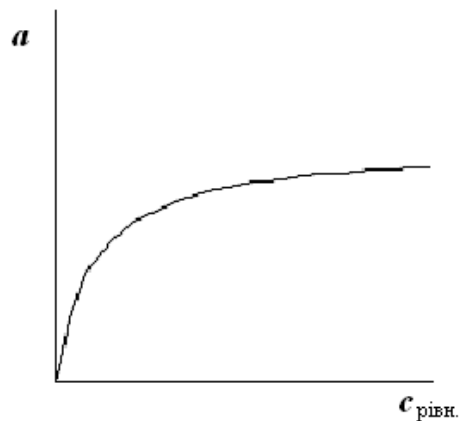


Рисунок 9 – Ізотерма моношарової адсорбції

Адсорбційна рівновага в системі твердий адсорбент – розчин можна охарактеризувати за допомогою емпіричного рівняння Фрейндліха

$$a = \frac{x}{m} = kc^{1/n},$$

де  $a$  – величина адсорбції (моль/г);

$x$  – кількість адсорбованої речовини (моль);

$m$  – маса адсорбенту (г);

$c$  – рівноважна концентрація речовини в розчині (моль/л);

$k$  і  $n$  – сталі величини.

З метою знаходження констант рівняння Фрейндліха ( $k$  і  $n$ ), його приводять до вигляду прямої логарифмуванням:

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c.$$

Графік, побудований в координатах  $\lg a = f(\lg c)$ , є прямою лінією, яка відтиснає на ординаті відрізок  $\lg k$ , а тангенс кута нахилу прямої дає величині  $\frac{1}{n}$  (рис. 10).

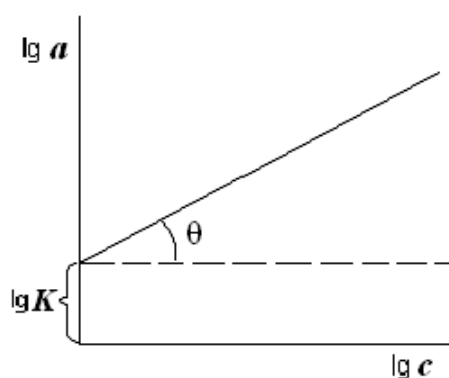


Рисунок 10 – Ізотерма адсорбції Фрейндліха в лінійних координатах

Залежність адсорбції від концентрації (в тому числі й для твердої поверхні розділу) в широкій області концентрацій можна виразити за допомогою рівняння Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

де  $a_{\infty}$  – гранична адсорбція (величина адсорбції при повному насиченні моношару);

$K$  – константа адсорбційної рівноваги.

Для графічного визначення сталих  $a_{\infty}$  і  $K$  рівняння приводять до вигляду прямої:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_{\infty} K} + \frac{1}{a_{\infty}} c.$$

Графік будують у координатах  $\frac{c}{a} = f(c)$  (рис. 11).

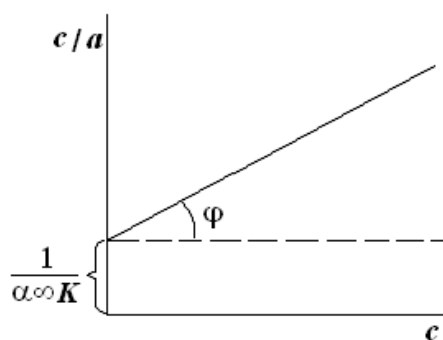


Рисунок 11 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра в лінійних координатах

Відрізок, який пряма відтинає на осі ординат, дорівнює:  $\frac{1}{a_{\infty} K}$ ,  $\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{a_{\infty}}$ .

Якщо таким чином розрахувати з експериментальних даних величину  $a_{\infty}$ , то можна визначити питому поверхню адсорбенту, згідно з рівнянням:

$$S_n = a_{\infty} N_A S_0,$$

де  $S_n$  – питома поверхня адсорбента ( $\text{м}^2/\text{г}$ );

$a_{\infty}$  – гранична адсорбція (моль/г);

$N_A$  – число Авогадро ( $6.02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ );

$S_0$  – площа поперечного перетину молекули адсорбтиву ( $\text{м}^2$ ).

Для більшості карбонових кислот  $S_0 = 25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ .

**Мета роботи:** Визначити адсорбцію оцтової кислоти на вугіллі в розчинах різних концентрацій. Побудувати ізотерму адсорбції. Графічним методом визначити сталі величини рівнянь Фрейндліха й Ленгмюра і розрахувати питому поверхню адсорбента.

### Експериментальна частина

#### Порядок виконання роботи

1. Приготування розчинів оцтової кислоти й наважок вугілля.
2. Титрування вихідних розчинів.
3. Проведення адсорбції.
4. Фільтрування розчинів.
5. Визначення концентрації розчинів після адсорбції.
6. Розрахунки, побудова графіків.

На технічних терезах беруть 5 наважок адсорбента (активованого вугілля) по 2г. З вихідного розчину ПАР (розчин оцтової кислоти) концентрацією 0,5 моль/л методом розведення у 2, 4, 8, 16 разів готують 4 розчина в мірних колбах на 100 мл.

Усього робочих розчинів п'ять: 1–0,50 моль/л; 2–0,25 моль/л; 3–0,125 моль/л; 4–0,062 5 моль/л; 5–0,031 25 моль/л.

За допомогою піпетки відбирають по 50 мл кожного розчину і вносять відібрані проби до пронумерованих сухих конічних колб. У кожний конус додають по 2 г активованого вугілля. Колби закривають корками і збовтують протягом 30 хвилин.

Другу частину вихідного розчину (50 мл) використовують для титрування з метою визначення точної концентрації. Титрування проводять розчином лугу з концентрацією 0.1 і 0.01 моль/л. Титрують у присутності фенолфталеїну. Через 30 хвилин розчини фільтрують (перші порції фільтрату відкидають) крізь паперовий фільтр. Концентрацію одержаних після адсорбції розчинів визначають титруванням лугом. Титрування кожного розчину проводять 3 рази і беруть середнє значення об'єму лугу.

Одержані дані заносять до таблиці 12.

Таблиця 12 – Досліджені дані

Номер колби	Об'єм розчину NaOH, який використали на титрування 10 мл кислоти		Концентрація кислоти, моль/л		Адсорбція кислоти $a$ , ммоль/г	$\lg c$	$\lg a$	$c/a$
	до адсорбції	після адсорбції	$c_0$ до адсорбції	$c$ після адсорбції				

Кількість адсорбованої кислоти розраховують за формулою:

$$a = \frac{c_0 - c}{m} \cdot V,$$

де  $a$  – величина адсорбції, ммоль/г;

$c_0$  – вихідна концентрація розчину кислоти (до адсорбції), моль/л;

$c$  – рівноважна концентрація розчину кислоти (після адсорбції), моль/л;

$V$  – об'єм розчину кислоти, мл;

$m$  – маса адсорбента, г.

За одержаними даними будують графіки залежності  $a = f(c)$ ,  $\lg(a) = f(\lg c)$  і визначають сталі рівняння Фрейндліха. Величину граничної адсорбції  $a_\infty$  визначають за графіком  $c/a = f(c)$  і розраховують значення питомої поверхні адсорбенту  $S_{\text{пит}} = a_\infty N_A S_0$ .

Так як  $a_\infty$  одержали в ммоль/г, то необхідно використовувати  $N_A = 6.02 \cdot 10^{26}$  ммоль<sup>-1</sup>.

### Контрольні питання

1. Що називають поверхневою енергією? Які значення приймає ця величина в дисперсних системах?
2. Що таке поверхнева активність?
3. Який процес називають адсорбцією і чому він відбувається самодовільно?
4. Які фактори впливають на величину адсорбції?
5. За допомогою яких рівнянь можна описати адсорбційну рівновагу? Проаналізуйте ці рівняння.
6. Як визначають сталі величини в рівняннях Фрейндліха й Ленгмюра?
7. Яку величину називають граничною адсорбцією?
8. Які параметри можна розрахувати, якщо відома  $a_\infty$ ?
9. Які вимоги пред'являють до адсорбентів?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

### ІОНООБМІННА АДСОРБЦІЯ. ВИЗНАЧЕННЯ ОБМІННОЇ ЄМНОСТІ ІОНІТУ. ПОМ'ЯКШЕННЯ І ДЕМІНЕРАЛІЗАЦІЯ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ ІОННОГО ОБМІНУ

Цей вид адсорбції дуже поширений в природі, а також у різних галузях промисловості. Це очистка питної води, технічних вод промислового призначення, пом'якшення води, очистка харчових продуктів від радіонуклідів, йонів важких металів, інших шкідливих домішок і т. ін.

Якщо на поверхні твердого тіла вже є адсорбовані йони або йони, що утворилися внаслідок часткової дисоціації поверхні, то в разі контакту цього сорбенту з електролітом завжди спостерігається обмінна адсорбція. Відбувається обмін йонів між подвійним електричним шаром (ПЕШ) і дисперсійним середовищем. Унаслідок такої адсорбції адсорбент віддає еквівалентну кількість своїх йонів того самого знака розчину електроліту. До обміну здатні тільки певні йони, тобто характерна вибірність адсорбції.

Речовини, які виявляють здатність до йонного обміну і використовуються для адсорбції йонів, одержали назву іонообмінників або іонітів. Вони мають структуру у вигляді каркаса, який «зшитий» ковалентними зв'язками. Каркас (матриця) має позитивний або негативний заряд, який скомпенсований протиіонами, що знаходяться в адсорбційному й дифузному шарах ПЕШ.

За знаком заряду йонів, якими обмінюються іоніти й розчини електролітів, їх класифікують на катіоніти, аніоніти й амфоліти (можуть обмінюватися залежно від умов, як катіонами, так і аніонами).

Широке розповсюдження одержали синтетичні іоніти (іонообмінні смоли). Іонообмінні смоли – це тверді, нерозчинні, зшиті полімери, які обмежено набухають у розчинах електролітів і здатні до електролітичної дисоціації. Каркас іонообмінних смол являє собою тримірну сітку вуглеводневих ланцюгів, на які закріпле-

ні іоногенні групи ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{N}^+\text{R}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ). Заряд, який несуть іоногенні групи урівноважується зарядом рухомих іонів протилежного знаку (протиіони).

Системи з фіксованими йонами й рухомими протиіонами називають обмінним комплексом.

Основними властивостями іонітів, які визначають їх якість як сорбентів, є: ємність, кислотно-основні властивості, селективність, набухання, хімічна стійкість, механічна міцність.

Під ємністю розуміють здатність іоніту обмінювати протиіони. Ємність визначається числом іоногенних груп у іоніті і тому теоретично є сталою величиною. Але на практиці ємність іоніту залежить від умов проведення адсорбції, а також від властивостей і розмірів адсорбованих іонів.

Розрізняють статичну обмінну ємність ( $\text{COE}$ ), або її ще називають повною обмінною ємністю ( $\text{ПОВЕ}$ ) і динамічну обмінну ємність ( $\text{ДОВЕ}$ ), або робочу обмінну ємність ( $\text{РОВЕ}$ ).

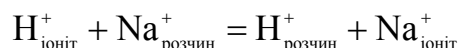
Статична обмінна ємність ( $\text{COE}$ ) – повна ємність, яка характеризується загальним числом іоногенних груп у міліеквівалентах на одиницю маси сухої сировини, або на одиницю об'єму набухлого іоніту.

Динамічна обмінна ємність ( $\text{ДОВЕ}$ ), або робоча обмінна ємність, стосується тільки тієї частини іоногенних груп, яку використовують у технологічних умовах, наприклад, у іонообмінній колонці під час відносного руху іоніту й розчину. Вона залежить від швидкості руху, розмірів колонки та інших факторів і завжди менша за статичну обмінну ємність.

Усі методи визначення  $\text{COE}$  зводяться до насичення іоніту яким-небудь йоном, потім витіснення його іншим йоном і аналізом першого в розчині. Наприклад, катіоніт зручно перевести в  $\text{H}^+$  – форму (такий катіоніт здатний до обміну рухомих іонів  $\text{H}^+$ , які знаходяться у матриці, на катіони розчину), а потім промити його розчином хлориду натрію.



При цьому відбудеться обмін:



Отриманий кислий розчин титрують розчином лугу. Ємність, у цьому випадку, дорівнює відношенню кількості кислоти в розчині до маси іоніту.

**Мета роботи:** визначення статичної ємності катіоніту, знесолення води із застосуванням іонітів і контроль методом електропровідності, пом'якшення води з подальшим визначенням загальної твердості.

### Експериментальна частина

#### Порядок виконання роботи

##### 1. Визначення статичної обмінної ємності (*COE*) іоніта КУ-2.

У процесі контакту сульфокатіоніта в  $\text{H}^{+}$  – формі з розчином  $\text{NaCl}$  перебігає реакція обміну йонів Гідрогену на йони Натрію:



де  $\text{R}$  – каркас іоніта;

$-\text{SO}_3^{-}\text{H}^{+}$  – іоногенна група;

$\text{H}^{+}$  – рухливий йон, здатний до іонного обміну.

Якщо витіснені йони Гідрогену залишаються в розчині, встановлюється рухлива рівновага. Якщо їх зв'язувати додаванням лугу, рівновагу буде зміщено і можна буде досягнути повного витіснення йонів Гідрогену, тобто визначити *COE*, яку виражають у мілімолях еквівалентів на 1 г сухого іоніту (ммоль/г).

На аналітичних терезах беруть дві наважки висушеного до постійної маси катіоніту по 0,4 – 0,6 г. Наважки поміщають у сухі колби і додають по 20 мл 10% розчину  $\text{NaCl}$ . Розчини збовтують і титрують сильну кислоту, яка виділилася, розчином  $\text{NaOH}$  концентрації 0,1 моль/л у присутності метилоранжу до переходу рожевого забарвлення в жовтогаряче. Розчин витримують 5-10 хвилин і, якщо він

знову став рожевим, унаслідок виділення нових іонів  $H^+$ , дотитровують лугом. Статичну (або повну) обмінну ємність розраховують за формулою

$$COE = \frac{c_{\text{лугу}} \cdot V_{\text{лугу}}}{m} (\text{ммоль/г}),$$

де  $c_{\text{лугу}}$  – концентрація розчину лугу (моль/л);

$V_{\text{лугу}}$  – об'єм розчину лугу (мл);

$M$  – маса іоніта (г).

## 2. Знесолення води

100 мл досліджуваної води пропускають послідовно через дві колонки заповнені іонітами. Спочатку через колонку заповнену катіонітом у  $H^+$ -формі, а потім цей фільтрат – через колонку заповнену аніонітом в  $OH^-$ -формі.

Фільтрат збирають у ретельно вимиті сухі колби. Вимірюють питому електропровідність (або солевміст) вихідної і знесоленої води.

Результати заносять до таблиці 13.

Таблиця 13 – Досліджені дані

Зразок	Електропровідність (або солевміст, мг/л)
вихідна вода	
знесолена вода	
дистильована вода	

## 3. Пом'якшення води

100 мл досліджуваної води пропускають через колонку з катіонітом у  $Na^+$ -формі. Фільтрат збирають і визначають твердість вихідної і пом'якшеної води комплексонометричним методом. Порівнюють одержані результати.

Для визначення твердості до проби води об'ємом 50 мл додають 5 мл аміачного буферного розчину (аналізуємий розчин повинен мати  $pH=10$ ), індикатор еріохром чорний Т і титрують розчином трилону Б (0,1 моль/л – вихідну воду і

0,01 моль/л – пом'якшену) до переходу винно-червоного кольору в синій. Титрування повторюють три рази. Загальну твердість  $T_{\text{заг.}}$  розраховують за формулою

$$T_{\text{заг.}} = \frac{c_{\text{т}} \cdot V_{\text{т}}}{V} \cdot 1000 \text{ (ммоль/л)},$$

де  $c_{\text{т}}$  – концентрація розчину трилону Б (моль/л);

$V_{\text{т}}$  – об'єм розчину трилону Б (мл);

$V$  – об'єм води (мл).

### Контрольні питання

1. Який процес називають іонообмінною адсорбцією?
2. Що називають іонітами?
3. Як їх класифікують?
4. Як одержують іоніти?
5. Які властивості використовують для характеристики іонітів у якості сорбентів?
6. Що називають обмінною ємністю іоніта? Від чого вона залежить?
7. Як визначають  $COE$ ?
8. Схематично напишіть реакції, які відбуваються в процесі знесолення і пом'якшення води із використанням іонітів.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11

### КОАГУЛЯЦІЯ ЗОЛІВ

Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяють на ліюфільні й ліюфобні. Ліюфільні дисперсні системи утворюються самодовільно; для них зміна енергії Гіббса утворення негативна ( $\Delta G < 0$ ), і вони є термодинамічно стійкими. Ліюфобні дисперсні системи самодовільно не утворюються, для них  $\Delta G > 0$ , і вони є термодинамічно нестійкими.

Усі високодисперсні системи мають величезну питому площу поверхні розділу фаз і, таким чином, значну надлишкову поверхневу енергію ( $G_s = \sigma \cdot S$ ). Однак, у ліюфільних колоїдних системах велике значення питомої поверхні компенсується взаємодією з розчинником, який добре сольовує поверхню частинок дисперсної фази. Звідси й назва «ліюфільний»:

– лію- (λύω) грецькою – середовище, розчинник, а філео- (φιλέω) – любити. Міжфазний натяг на межі дисперсної фази й дисперсійного середовища в таких системах дуже низький – до 0,1 мДж/м<sup>2</sup> і навіть нижчий. У разі ж ліюфобних колоїдних систем (фобос (φοβος) – боятися, ненавидіти) сольватація поверхні частинок розчинником слабка і не може компенсувати надлишкову поверхневу енергію. Тому частинки дисперсної фази можуть злипатися одна з одною в більш великі агрегати. Цей процес називають коагуляцією. При цьому питома площа поверхні, а разом з нею і надмірна вільна поверхнева енергія знижуються ( $G_s = \sigma \cdot S$ ). До гідрофобних дисперсних систем відносять піни, емульсії типу „масло у воді”, латекс, суспензії, гідрозолі. Останні вважаються „істинно-колоїдними” об’єктами, оскільки їх частинки мають дуже малі розміри ( $\approx 1 - 100$  нм або  $10^{-9} - 10^{-7}$  м) і є невидимими в звичайні оптичні мікроскопи, вони проходять крізь звичайні фільтри.

Типовими прикладами гідрофобних колоїдів є золі металів, сульфідів, галогенідів, а також золі неметалів: Au, Ag, ZnS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, S, Se та ін.

Сам факт термодинамічної нестійкості не дозволяє зробити висновок про швидкість руйнування дисперсної системи. Практика показує, що гідрозолі можуть бути стійкими впродовж великого часу.

Розрізняють два основних типа стійкості колоїдних систем; а) кінетичну (седиментаційну) – стійкість до осідання або сплиття; б) агрегативну – стійкість до злипання частинок колоїдної системи в більш великі агрегати.

Втрата агрегативної стійкості золів відбувається головним чином за рахунок коагуляції, яку можуть викликати нагрів, охолодження, електромагнітне опро-

мінення, перемішування, ультразвук, електричний струм, концентрування або розбавлення розчинів. Особливо сильний вплив виявляють електроліти.

Коагуляцію золю викликають усі сильні електроліти, але лише при досягненні певної мінімальної концентрації коагулянту (або коагулятора), яка називається порогом коагуляції. Причому, до досягнення цієї концентрації коагуляція не спостерігається зовсім, а по досягненні порога носить «обвальний» характер, призводячи в більшості випадків до швидкого й повного руйнування колоїдної системи.

Поріг коагуляції  $\gamma$  прийнято виражати в мілімолях електроліту на 1 л скоагульованого золю (ммоль/л). Величину, що за своїм значенням зворотна до порогу коагуляції ( $1/\gamma$ ) називають коагулюючою дією.

Ознаками коагуляції є помутніння розчину, випадіння осаду, зміна забарвлення (наприклад, коагуляція з перетворенням червоного гідрозолу золота в синій золь).

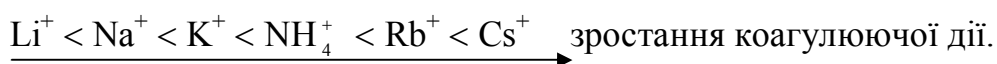
### Правила коагуляції

1. Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається лише під час досягнення певної концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається порогом коагуляції ( $\gamma$ ), його виражають у ммоль/л або у моль/л.

2. Коагулююча дія властива тому іону електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки (гранули), причому його коагулююча дія тим сильніше, чим вищий його заряд; ця закономірність називається правилом Шульце-Гарді (правило значності).

3. У ряду органічних іонів коагулююча дія ( $\gamma^{-1}$ ) зростає з підвищенням адсорбційної здатності.

4. У ряду неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія тим більша, чим більший радіус іона (іони з більшими радіусами слабкіше гідратовані).



Стійкість колоїдних систем до додавання електролітів забезпечується за допомогою стабілізаторів: добавок ПАР різних типів, у тому числі ВМС, і особливо – білків. Адсорбуючись на поверхні частинок твердої фази, стабілізатор утворює оболонку, що захищає частинки золю. Додавання захисної ВМС (наприклад, желатину) до коагулюючого золю може викликати зупинку процесу коагуляції.

**Мета роботи:** визначення залежності порога коагуляції від заряду іона-коагулятора й вивчення захисної дії стабілізатора.

### **Експериментальна частина**

#### **Порядок виконання роботи**

1. Отримати золь ферум(III) гідроксиду.
2. Визначити пороги коагуляції золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  електролітами.
3. Провести взаємну коагуляцію золів.
4. Визначити захисну дію високомолекулярних сполук (желатину) при коагуляції золю.

1. Визначення порога коагуляції золю Ферум(III) гідроксида.

Поріг коагуляції визначають при додаванні до золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  розчинів солей  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  з концентрацією електроліту 0,001 моль/л, 0,01 моль/л, 4 моль/л відповідно. В пробірки наливають по 5 мл золю. Одну з них залишають як контрольну. До інших пробірок з відповідних бюреток додають краплями розчини солей, доки не з'явиться легке помутніння. Після додавання кожних двох крапель пробірку збовтують. Відмічають кількість електроліту, яка спричинила помутніння розчину.

Поріг коагуляції розраховують за пороговим об'ємом електроліту (об'єм, який затрачено на коагуляцію):

$$c_k = \frac{c_{\text{ел.}} \cdot V_{\text{ел.}}}{V_{\text{з.}} + V_{\text{ел.}}} \text{ ммоль/л}$$

де  $c_{\text{ел}}$  – концентрація введеного електроліту, моль/л;

$V_{\text{ел.}}$  – мінімальний об'єм електроліту, який спричинив коагуляцію, мл;

$V_{\text{з.}}$  – об'єм золю, мл.

Визначити коагулюючий йон, пояснити причину різних значень величин порогів коагуляції.

## 2. Взаємна коагуляція золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

Змішують приготовлені золі берлінської лазурі й ферум(III) гідроксиду в співвідношеннях, наведених у таблиці 14.

Таблиця 14 – Досліджені дані

Золі	Пробірки							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ , мл	4,5	4	3,5	3	2,5	1,5	1	0,5
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	0,5	1	1,5	2	2,5	3,5	4	4,5
Ефект, який Ви спостерігали «+» або «-»				-				

Суміші золей залишають у штативі протягом 30–40 хв. Потім відмічають, які зміни відбулися в кожній пробірці: повна коагуляція, «+», часткова коагуляція, коагуляції немає «-». Там, де залишилися некоагульовані частинки, визначають знак їхнього заряду, для чого краплю золю наносять на фільтрувальний папір. При змочуванні водою волокна клітковини набувають негативного заряду. Якщо частинки золю заряджені позитивно, вони затримуються біля стінок капілярів, тому в центрі краплі утворюється забарвлене коло, а вода розтікається по периферії

краплі. Якщо частинки золю заряджені негативно, вони рухаються разом з водою і утворюють забарвлене коло.

### 3. Визначення захисної дії ВМС (желатина) при коагуляції золю.

У дві пробірки наливають по 5 мл свіже виготовленого золю і 4 мл води. Потім у одну з пробірок додають 0,5 мл 0,25 % розчину желатину, а в іншу – 0,5 мл води. Після перемішування в кожен пробірку додають з бюретки краплями 10 % розчин NaCl, доки не з'явиться слабке помутніння. Визначають і порівнюють пороги коагуляції золю без желатину і з желатином.

### Контрольні питання

1. Які дисперсні системи називають ліофільними, а які – ліофобними?
2. Назвіть основні види стійкості дисперсних систем і дайте їх характеристики.
3. Який процес називають коагуляцією?
4. Що викликає коагуляцію і які її ознаки?
5. Що таке поріг коагуляції?
6. Сформулюйте правила коагуляції.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12

### ПРОЯСНЕННЯ ВОДИ КОАГУЛЮВАННЯМ

Природні води – складні багатокомпонентні системи, які містять солі (переважно у вигляді йонів, молекул і комплексів), органічні речовини (в молекулярних сполуках і колоїдному стані, гази, дисперговані домішки).

У завислому стані в природних водах містяться глинисті, піщані, гіпсові й вапняні частинки; в колоїдному – речовини органічного походження, силікатна кислота, алюмосилікати фульвокислоти, гумати; в істинно розчиненому стані – в основному мінеральні солі, які поставляють у воду іони. Наявність домішок у воді



надає їй таких властивостей як каламутність і кольоровість. Каламутність води зумовлена присутністю в ній дрібнодисперсних і колоїдних речовин неорганічного і органічного походження. Причиною каламутності поверхневих вод є, насамперед, мули, силікатна кислота, гідроксиди заліза й алюмінію, органічні колоїди і різноманітні організми й планктон. У ґрунтових водах каламутність зумовлена в основному наявністю в них нерозчинних мінеральних речовин. Кольоровість природних вод зумовлена головним чином присутністю в них гумусових речовин і сполук заліза (III), а також мікроорганізмів, часток мулу.

Обробка води з метою видалення колоїдних і грубодисперсних домішок називається проясненням. Знебарвлення води полягає в зниженні концентрації забарвлених сполук.

Прояснення води здійснюється коагулюванням. Процес коагуляції (злипання частинок колоїдів при їхньому зіткненні в процесі теплового руху) дозволяє видалити з води завислі речовини, зменшити кольоровість води до необхідного рівня, зменшити концентрацію органічних забруднень. При коагулюванні видаляються йони важких металів, синтетичні поверхнево-активні речовини, феноли, аміни та ін.

Коагуляція, як метод прояснення води, полягає в обробці води хімічними реагентами–коагулянтами. До коагулянтів належать солі полівалентних металів сильних кислот (переважно сульфати й хлориди алюмінію і феруму):

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  –алюміній сульфат

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – ферум(II) сульфат (залізний купорос)

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – ферум (III) хлорид

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – ферум(III) сульфат

Оскільки коагулянтами є солі сильних кислот і слабких основ, при введенні у воду вони гідролізуються.

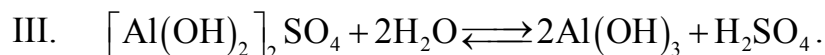
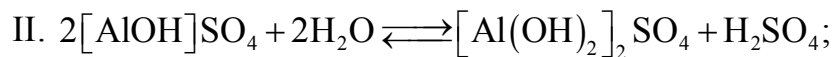
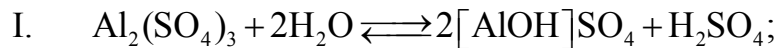
Коагуляція домішок у процесі прояснення води – складний фізико-хімічний процес, який складається з трьох стадій:

1) гідроліз коагулянта, який сприяє утворенню колоїдного розчину гідроксида метала;

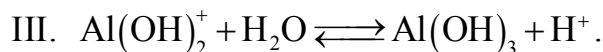
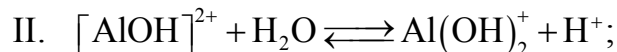
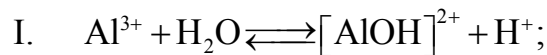
2) коагуляція золя коагулянта, що сприяє виникненню умов для взаємодії з колоїдними й грубо дисперсними домішками води;

3) процес утворення пластівців, який завершується седиментацією.

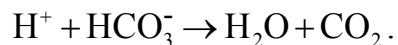
У процесі обробки води необхідно підтримувати оптимальні умови для кожної стадії процесу. Розглянемо гідроліз алюміній сульфату, що проходить за трьома стадіями:



Або в йонному вигляді:

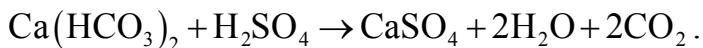


Процес гідролізу оборотний, тому накопичення в розчині іонів  $\text{H}^+$  гальмує його. Щоб забезпечити повноту протікання гідролізу(пряма реакція) необхідно зв'язувати йони гідрогену  $\text{H}^+$  у малодисоційовану сполуку. Таку функцію виконують гідрогенкарбонат-іони  $\text{HCO}_3^-$ , які завжди присутні в природних водах:

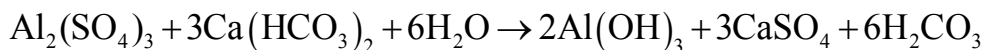


Таким чином, неодмінною умовою нормального перебігу процесу коагуляції є наявність у воді певної лужності (лужного резерву), яка забезпечується в природних водах йонами  $\text{HCO}_3^-$  (гідрогенкарбонатами кальцію і магнію).

Кальцій гідротукарбонат  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  перетворює кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  або  $\text{HCl}$ ), що утворюється під час гідролізу коагулянту, в малодисоційовану карбонатну кислоту:



Таким чином рівняння гідролізу алюміній сульфату в *природній воді* має вигляд:



Для того щоб процес коагуляції відбувався ефективно, вміст  $\text{HCO}_3^-$ -іонів повинен бути як мінімум еквівалентним кількості алюміній сульфату, який додають до води. За інших умов алюміній гідроксид не утворює колоїдного розчину, коагуляція не відбувається. Для ефективного перебігу реакції потрібен деякий надлишок лужності. Природна лужність води більшості водойм достатня для забезпечення коагуляції навіть високими дозами коагулянту.

На процес коагуляції впливає не тільки лужність, але й рН (оптимальне значення 5,5–6,5), температура, інтенсивність перемішування, кількість грубої зависі, гумінових речовин тощо. Тому визначення оптимальної дози коагулянту за допомогою теоретичних розрахунків недостатньо.

Кількість коагулянту, введенного в певний об'єм води називається дозою коагулянту. Її виражають у мг/л, ммоль-екв/л або  $\text{г/см}^3$ , моль-екв/ $\text{м}^3$ .

Оптимальна доза коагулянту ( $D_k$ ) – мінімально можлива в даних умовах доза, що відповідає найкращому проясненню або знебарвленню води. Це така доза, при якій якість очищеної води практично не залежить від кількості введенного реагенту, а контрольовані показники (каламутність, кольоровість) відповідають вимогам Стандарту. Оптимальну дозу коагулянту визначають пробним коагулюванням води. Крім виявлення необхідної дози коагулянту досліди з пробного коагулювання встановлюють швидкість утворення пластівців, кінетику випадіння осаду й кінетику ущільнення осаду. Ці дані необхідні для раціонального проекту-

вання споруд, в яких проводяться коагулювання і відстоювання. Орієнтовно оптимальну дозу коагулянту можна розрахувати в залежності від каламутності й кольоровості емпірично встановленим формулами. У разі каламутних вод:

$$D_k = 3,5\sqrt{K},$$

де  $D_k$  – доза коагулянту (безводного алюміній сульфату  $Al_2(SO_4)_3$ ), мг/дм<sup>3</sup>;

$K$  – каламутність води, мг/дм<sup>3</sup>.

*Визначення каламутності здійснюють фотометричним методом.*

Методика визначення вмісту завислих речовин

Для вимірів застосовують лабораторний фотоколориметр КФК-2. Визначення проводять у кюветі з робочою довжиною  $l = 5$  см, при світлофільтрі з довжиною світлової хвилі  $\lambda = 540$  нм (зелений). У світловий потік поміщають кювету з контрольною рідиною – дистильованою водою, поруч у кюветному відділенні встановлюють кювету з досліджуваною водою. Знімають відлік по шкалі колориметра, відповідний коефіцієнту пропускання досліджуваної води ( $T$ ) у %, який пов'язаний з оптичною щільністю розчину  $D$  рівнянням:

$$D = -\lg T = \lg \frac{1}{T}.$$

Залежність оптичної щільності від концентрації, як відомо, має вигляд прямої (рис. 12).

Вміст завислих речовин (каламутність досліджуваної води  $K_d$ ) визначають за градувальним графіком. Для цього готують серію зразків води (не менше 5) з відомими концентраціями завислих речовин (стандартні суспензії формазину або каоліну), вимірюють коефіцієнт пропускання, будують градувальну криву: по горизонтальній вісі відкладають величини концентрацій стандартних розчинів (ОКФ або мг/дм<sup>3</sup>), а по вертикальній – відповідні їм значення коефіцієнту пропускання ( $T$ , %) або оптичної щільності ( $D$ ). Градувальна крива повинна охоплю-

вати область можливих змін концентрацій завислих речовин у досліджуваній воді (рис. 12).

Потім, вимірюючи на приладі коефіцієнт пропускання досліджуваної води (оптичну щільність), за допомогою градуувального графіка визначають її каламутність.

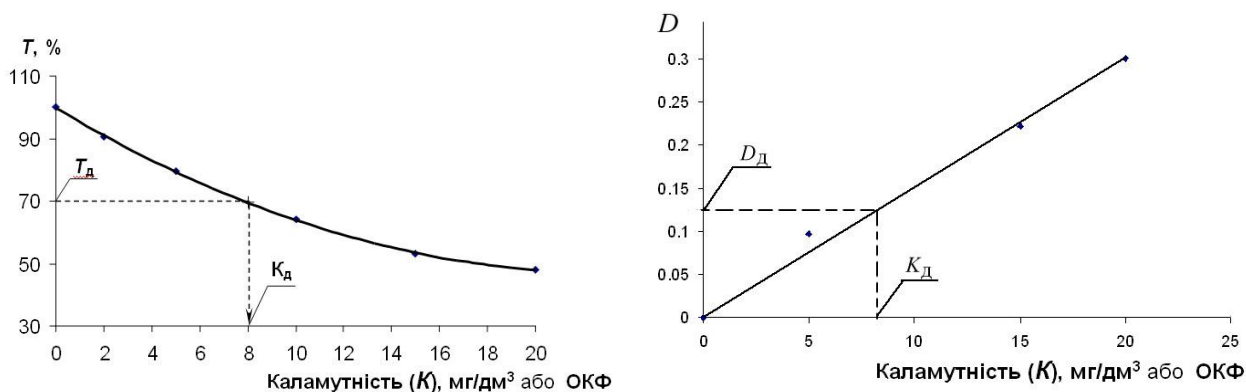


Рисунок 12 – Градуувальний графік для визначення каламутності води

Перехід від  $\text{мг/дм}^3$  до ОКФ (ОКФ – одиниці каламутності за формазином) відбувається виходячи із співвідношення:  $1,5 \text{ мг/дм}^3$  каоліну відповідає 2,6 ОКФ, або 1 ОКФ відповідає  $0,58 \text{ мг/дм}^3$ .

**Мета роботи:** обробка води з метою видалення колоїдних та грубо дисперсних домішок. Визначення дози коагулянту.

### Експериментальна частина

Реактиви й обладнання.

Фотоколориметр КФК-2.

Робоча стандартна суспензія.

1 % розчин  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Циліндри об'ємом 1000мл.

Градуйована піпетка.

## Порядок виконання роботи

1. Визначають каламутність досліджуваної води за калібрувальним графіком. Для побудови калібрувального графіка готують стандартні суспензії: робочу стандартну суспензію ретельно перемішують, після чого вносять об'єми, зазначені у таблиці 15 в мірні колби об'ємом 100 мл, розбавляють дистильованою водою до мітки і перемішують. Фотометрують суспензії й будують калібрувальний графік в координатах оптична щільність – величина каламутності.

Таблиця 15 – Шкала стандартних суспензій для визначення каламутності води

Робоча суспензія	Каламутність робочої суспензії	Очікувана каламутність води	Об'єм робочої суспензії, мл	Каламутність станд. розчинів
Каолін	0,1 мг/мл	<20 мг/л	0-0,5-1-5-10-15-20	0-0,5-1-5-10-15-20 мг/л
Каолін	0,1 мг/мл	>20 мг/л	0-20-30-40-50	0-20-30-40-50, мг/л
Формазін	0,04 ОКФ/мл	<40 ОКФ/л	0-2,5-10-25-50-75-100	0-1-4-10-20-30-40 ОКФ/л
Формазін	0,4 ОКФ/мл	>40 ОКФ/л	0-10-15-20-25	0-40-60-80-100 ОКФ/л

2. Виходячи з визначеної каламутності розраховують дозу коагулянту:

$$D_k = 3,5\sqrt{K},$$

де  $D_k$  – доза коагулянту (безводного  $Al_2(SO_4)_3$ ), мг/дм<sup>3</sup>;

$K$  – каламутність води, мг/дм<sup>3</sup>.

Отриману кількість мг безводного  $Al_2(SO_4)_3$  перераховують в об'єм 1 % розчину  $Al_2(SO_4)_3$ , який необхідно додати до 1 дм<sup>3</sup> води:

$$\omega = \frac{m(X)}{m_{p-n.}}; \omega = 0,01; \omega m(X) = D_k; m_{p-n.} = \frac{m(X)}{\omega} = \frac{D_k}{\omega} = \frac{D_k}{0,01} \cdot 10^{-3} = 0,1 \cdot D_k \text{ (г)}.$$

$$V_{p-nu} = \frac{m_{p-nu.}}{\rho_{p-nu.}}; \rho_{p-nu.} = 1,009 \text{ г / см}^3, V_{p-nu} = \frac{0,1 \cdot D_k}{1,009} = 0,099 D_k \text{ (см}^3\text{)} - \text{об'єм 1 \% розчину}$$

$Al_2(SO_4)_3$ , який необхідно додати до 1 дм<sup>3</sup> води.

Таким чином, об'єм коагулянту  $V_K$  (см<sup>3</sup>) (1 % розчину  $Al_2(SO_4)_3$ ), який необхідно додати до 1 дм<sup>3</sup> води і доза коагулянту  $D_K$  (мг/дм<sup>3</sup>) пов'язані рівнянням:

$$V_K = 0,099 D_K (\text{см}^3).$$

3. У 5 пронумерованих циліндрів наливають по 1 (0,5) дм<sup>3</sup> води, що підлягає проясненню, і додають у кожен відповідно

$$(V_K - 1), (V_K - 0,5), (V_K), (V_K + 0,5), (V_K + 1) \text{ см}^3 \text{ 1 \% розчину } Al_2(SO_4)_3.$$

Коагулянт вводять градуйованою піпеткою по можливості водночас у всі циліндри. Вміст всіх циліндрів (одночасно) змішують швидким обертанням палички протягом 15–20 секунд, потім протягом 3–5 хвилин пробу повільно перемішують тією ж паличкою (30–40 оборотів в хвилину) і залишають для відстоювання, спостерігаючи за процесом утворення пластівців та їх осадженням. Через 30 хвилин після введення коагулянту визначають, у якому з циліндрів умови для коагуляції були оптимальними, де відбулося найкраще прояснення. Зіставляють експериментально знайдену дозу коагулянту з розрахованою теоретично.

Через 30 хвилин обережно зливають верхній шар води із циліндра у чистий посуд, ретельно перемішують і вимірюють каламутність. Отримані дані вносять до таблиці 16.

Таблиця 16 – Досліджені дані

Номер циліндра	1	2	3	4	5
Об'єм розчину коагулянту, що вводиться у циліндр ( $V_K$ ), см <sup>3</sup>					
Доза коагулянту, яка відповідає введеному об'єму розчину, ( $D_K$ ), мг/дм <sup>3</sup>					
Каламутність води після обробки її коагулянтом, ( $K$ ), мг/дм <sup>3</sup>					

### Контрольні питання

1. Чим зумовлені каламутність і кольоровість води?
2. Що розуміють під терміном «прояснення води»?

3. Який метод використовують для прояснення води? В чому його суть?
4. Які речовини використовують як коагулянти для очистки технічної і питної води?
5. Які хімічні процеси відбуваються при введенні коагулянту в природну воду?
6. За яких умов процес коагулювання буде найефективнішим?

### **СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Кульський Л. А. Химия и микробиология воды: практикум / Л. А. Кульський, Т. М. Шевченко, М. В. Петрова; – Київ : Вища шк., 1987. – 175 с.
2. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем: підручник / [М. О. Мchedlov-Петросян, В. І. Лебідь та ін.]; за ред. М. О. Мchedlova-Петросяна. – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. – 300 с.
3. Таубе П. Р. Химия воды и микробиология: [учебник] / П. Р. Таубе, Л. Г. Баранова. – М. : Высш. шк., 1983. – 280 с.
4. Довідник по властивостях, методам аналізу і очищенню води / [Л. А. Кульський, П. Т. Гороновський та ін.]. – Київ: Наукова думка, 1980. – Ч. 1. 282 с.
5. Мітрясова О. П. Хімія. Загальна хімія. Хімія довкілля: навч. посібник / О. П. Мітрясова. – Київ : Видавничий дім «Професіонал», 2009. – 336 с.
6. Набиванець Б. И. Аналітична хімія природного середовища: підручник / Б. И. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна. – Київ : Либідь, 1996. – 304 с.
7. Водоподготовка. Справочник для профессионалов. / [Под ред. С. Е. Беликов]. – М. : Аква-Терм, 2007. – 241 с.
8. Фролова Ю. Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии : учеб. пособие / под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. – М. : Химия, 1986. – 216 с.



*Виробничо-практичне видання*

Методичні рекомендації  
до виконання лабораторних робіт  
з навчальної дисципліни

**«ХІМІЯ ВОДИ»**

*(для студентів 1–3 курсу денної та заочної форм навчання  
спеціальностей 192 – Будівництво та цивільна інженерія  
спеціалізація (освітня програма) «Гідротехніка (водні ресурси)»,  
194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології)*

Укладачі: **ПАНАЙОТОВА** Тетяна Дмитрівна,  
**ЗАЙЦЕВА** Інна Сергіївна,  
**МУРАЄВА** Ольга Олексіївна

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*  
*За авторською редакцією*

Комп'ютерний набір *Т. Д. Панайотова*  
Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2018, поз. 179 М

---

Підп. до друку 13.12.2018. Формат 60 × 84/16  
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 2,8  
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:  
Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.  
Електронна адреса: [rectorat@kname.edu.ua](mailto:rectorat@kname.edu.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:  
ДК № 5328 від 11.04.2017.